

N° D'ORDRE

66

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

PAR

J. VUILLERMOZ

Ingénieur au service " Etudes et recherches " des " Câbles de Lyon "

Compagnie Générale d'électricité de Paris

1^{re} THÈSE · LA DÉPOLARISATION SPONTANÉE ET SON APPLICATION
A LA DÉTERMINATION DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE
RÉVERSIBLE D'ÉLECTROLYSE

2^e THÈSE : PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 6 Juin 1931 devant la Commission d'examen

MM. THOVERT, *Président.*
DEJARDIN, *Examinateur.*
BOUTARIC, —

LYON

BOSC Frères, M. et L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

1931

LA DÉPOLARISATION SPONTANÉE

N° D'ORDRE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

PAR

J. VUILLERMOZ

Ingénieur au service " Etudes et recherches " des " Câbles de Lyon "

Compagnie Générale d'électricité de Paris

1^{re} THÈSE · LA DÉPOLARISATION SPONTANÉE ET SON APPLICATION
A LA DÉTERMINATION DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE
RÉVERSIBLE D'ÉLECTROLYSE

2^e THÈSE : PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 6 Juin 1931 devant la Commission d'examen

MM. THOVERT, *Président.*
DEJARDIN, *Examineur.*
BOUTARIC, —

LYON

BOSC Frères, M. et L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

1931

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, O., ✱, ☿ I., ☒, P. N., Membre de l'Institut,

Assesseur

M. VANEY, ✱, ☿ I., ☒.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O., ✱, ☿ I.;
GÉRARD, O., ✱, ☿ I., ☒ C.;
RIGOLLOT, ✱, ☿ I.;
OFFRET, ✱, ☿ I., ☒;
COUTURIER, ✱, ☿ I., ☒;
KOEHLER, O., ✱, ☿ I., ☒;

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O., ✱, ☿ I., ☒, P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale*.
DULAC, ✱, ☿ I., *Calcul différentiel et intégral*.
MASCART, ✱, ☿ I., ☒, *Astronomie physique*.
SIRE, ☿ I., ☒, *Mécanique rationnelle et appliquée*.
MEUNIER, O., ✱, ☿ I., *Chimie industrielle*.
BEAUVÉRIE, ✱, ☿ I., ☒, C., *Botanique*.
THOVERT, ✱, ☿ I., ☒, *Physique*.
CARDOT, ☿, *Physiologie générale et comparée*.
VANEY, ✱, ☿ I., ☒, *Zoologie*.
LONGCHAMON, ✱, ☿, *Minéralogie théorique et appliquée*.
LOCQUIN, ✱, ☿ I., *Chimie générale*.
ROMAN, ☿ I., *Géologie*.
DÉJARDIN, ☿, *Physique*.

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. DOUIN, ☿, *Botanique*.
LEMARCHANDS, ☿ I., *Chimie industrielle*.
EYRAUD, ☿, *Mathématiques*.

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. SOLLAUD, ☿ I., *Zoologie*.
AUMÉRAS, *Chimie physique*.
FROMAGEOT, *Chimie biologique*.
BONNET, ☿ I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.
MAYET, ✱, ☿ I., *Anthropologie*.
PELOSSE, ☿ I., *Sériciculture*.
DONCIEUX, ☿ I., *P. C. N. supérieur*.
SEYEWETZ, ✱, ☿ I., *Matières colorantes artificielles*.
M^{lle} BACHRACH, ☿, I., *Physiologie*.
MM. DARESTE DE LA CHAVANNE, ☿ I., *Géologie*.
DUFAY, *Astrophysique*.
VIRET, *Etude des Roches*.

Secrétaire

M^{me} NÉTIEN, ☿.



A MES PARENTS

A MON ONCLE

En témoignage de sincère affection.

A MM. LES PROFESSEURS THOVERT ET BOUTARIC

Hommage de reconnaissance et
de respectueuse sympathie.

LA DÉPOLARISATION SPONTANÉE

Introduction

Le nom de « dépolarisation spontanée » a été donné par Blondlot en 1881 (4) au phénomène par lequel l'état d'une électrode polarisée par un courant se modifie de lui-même après la suppression du courant.

Blondlot n'a émis aucune hypothèse sur la nature du phénomène; d'autre part la seule expérience qu'il fit dans le but de comparer les valeurs de la « capacité initiale » de deux électrodes, ne donne pas une idée précise de la façon dont la dépolarisation spontanée se manifeste.

Depuis cette date, à notre connaissance, aucun travail n'a été entrepris en vue de l'étude systématique de cette question.

C'est dans l'ignorance de la nature et des manifestations exactes de ce phénomène que l'électrochimie utilise actuellement certaines méthodes de mesure mettant en jeu la dépolarisation spontanée : Les diverses méthodes dites « Méthodes du commutateur », dont l'intention est de mesurer la « Force électromotrice réversible d'électrolyse » et dont le principe est de confondre celle-ci avec la différence de potentiel

mesurée après un temps aussi rapproché que possible de la rupture du courant, utilisent et interprètent le phénomène de dépolarisation spontanée d'une façon absolument arbitraire.

La dépolarisation spontanée nous a paru mériter une étude plus approfondie :

Dans ce travail nous nous sommes limités à l'examen détaillé d'un cas simple : Celui de la dépolarisation spontanée d'une cathode de platine dans une solution d'acide sulfurique. Nous avons spécialement cherché à savoir comment se manifestait la dépolarisation spontanée, quelle était sa nature et quelles relations il pouvait y avoir entre ce phénomène et certaines notions actuellement éparses : La capacité initiale de polarisation, la force électromotrice réversible d'électrolyse et la résistance de passage aux électrodes.

Notre étude se divise en deux parties :

Dans la première partie, effectuée à la Faculté de Dijon, au Laboratoire de M. Boutaric, nous avons observé la dépolarisation spontanée à des temps éloignés de la rupture du courant.

Dans la deuxième partie, effectuée à la Faculté de Lyon, au Laboratoire de M. Thovert, nous avons observé la dépolarisation spontanée à des temps très rapprochés de la rupture du courant.

Je remercie vivement M. Boutaric de m'avoir aidé sur un sujet dont l'étude a été d'un intérêt constant et d'avoir aidé de ses conseils de praticien mes premiers travaux de recherches.

A M. Thoverl qui m'a fait un accueil plein de bonté dans son Laboratoire, j'adresse l'expression de toute ma gratitude. L'important matériel qu'il a consenti à mettre à ma disposition et les indications qu'il a bien voulu me donner relativement à certaines expérimentations délicates ont été pour moi de sérieuses chances de succès.

Sommaire

PREMIÈRE PARTIE

I. Théorie chimique de la polarisation et de la dépolarisation	15
II. Etude expérimentale de la dépolarisation spon- tanée à des temps éloignés de la rupture du courant	23
III. Caractère chimique de la dépolarisation spon- tanée à des temps éloignés de la rupture du courant	35

DEUXIÈME PARTIE

I. Conceptions actuelles sur les phénomènes se produisant dans les premiers instants de la dépolarisation spontanée et à l'instant même de la rupture du courant	41
II. Etude expérimentale de la dépolarisation spon- tanée à des temps très rapprochés de la rup- ture du courant	49
III. Mise en évidence d'un effet électrostatique con- sécutif à la rupture du courant	61
IV. Application de la dépolarisation spontanée à la détermination de la force électromotrice ré- versible d'électrolyse, de la résistance de pas- sage et de la capacité électrostatique de con- tact	79
CONCLUSIONS	95
BIBLIOGRAPHIE	99

PREMIERE PARTIE

I. - Théorie chimique de la polarisation et de la dépolarisation

Polarisation

A partir de l'instant où le courant est envoyé à travers un contact « électrode-électrolyte », des ions perdent leur charge et se transforment en molécules neutres. L'état chimique de l'électrode et du liquide voisin de l'électrode subit une modification qui va en s'accroissant avec la durée de passage du courant.

Cette évolution progressive du contact électrode-électrolyte, consécutive à la fermeture du courant constitue la « polarisation ».

On peut distinguer dans l'ensemble du phénomène de polarisation, la polarisation ayant pour origine l'accumulation de produits électriquement neutres, de la polarisation ayant pour origine la variation de concentration en produits ionisés.

Nous envisagerons le mécanisme de ces deux genres de polarisation dans le cas de l'électrolyse cathodique d'une solution d'acide sulfurique avec électrodes de platine :

POLARISATION

PAR LES PRODUITS ÉLECTRIQUEMENT NEUTRES

Deux cas sont à distinguer :

Cas de courants de faible densité. — L'hydrogène qui se forme à la surface de l'électrode est en partie fixé par celle-ci, sous forme de combinaison (Berthelot, 1882 [2]) ou de dissolution (Root et Helmholtz, 1876 [33]), une autre partie se dissout dans l'électrolyte (Bartoli, 1877 [1]), ou se combine à l'oxygène dissous pouvant exister dans l'électrolyte (Helmholtz, 1874 [21]).

La quantité d'hydrogène qui peut être fixée par l'électrode est tout à fait limitée; celle qui entre en dissolution dans l'électrolyte voisin de l'électrode produit une augmentation progressive de la concentration en hydrogène dissous. Cette augmentation de concentration détermine un courant de diffusion de plus en plus important dirigé de l'électrode vers le sein de l'électrolyte. Il arrive un moment où l'élimination de l'hydrogène par ce courant de diffusion équilibre exactement sa production. Le régime permanent est atteint.

Dans le cas de courants de faible densité (quelques microampères par cm^2) l'hydrogène produit pendant le régime permanent est entièrement éliminé par diffusion, il y a « électrolyse invisible ».

L'électrolyse invisible avait d'abord été attribuée à l'absence de phénomènes chimiques, l'électrolyte se comportant à la façon d'un conducteur ordinaire (Helmholtz, 1874 [20]). Actuellement les conséquences chimiques du passage du courant pendant l'électrolyse

invisible ne sont plus à mettre en doute (Fleming, 1876 [15]) Bouty, 1882 [8]) (Sokolow, 1897 [39]).

Cas de fortes densités de courant. — Pour de fortes densités de courant, le régime permanent ne peut avoir lieu avant que le liquide voisin de l'électrode soit saturé en hydrogène dissous. Au moment où cette saturation est atteinte, l'hydrogène se dégage sous forme de bulles (Nernst, 1889 [26]). Dans ce cas il y a électrolyse manifeste.

POLARISATION PAR LES PRODUITS IONISÉS

Par suite de la transformation continue d'ions $\overset{+}{\text{H}}$ en hydrogène pendant le passage du courant, le liquide voisin de l'électrode ne peut conserver la concentration en H^2SO^4 qu'il avait avant le passage du courant :

La concentration en ions $\overset{+}{\text{H}}$, devient de plus en plus faible. Pour maintenir la neutralité électrique de la masse électrolyte, des ions $\overset{-}{\text{SO}}^4$ se déplacent de l'électrode vers le sein de l'électrolyte. L'effet global équivaut à une diminution de concentration en H^2SO^4 .

Cette diminution de concentration est limitée par la migration d'ions $\overset{+}{\text{H}}$, du sein de l'électrolyte vers l'électrode (transport électrolytique). Lorsque le régime permanent est atteint il y a équilibre entre la consommation en ions $\overset{+}{\text{H}}$ à la cathode et l'apport en ions nouveaux, et la concentration en H^2SO^4 au voisinage de l'électrode se maintient constante.

En tenant compte des deux genres de polarisation distingués ci-dessus, on voit que, dans le cas d'une cathode de platine plongeant dans une solution d'acide sulfurique, l'état du contact électrode-électrolyte polarisé diffère de l'état du contact électrode-électrolyte avant le passage du courant :

1° par la nature chimique des produits électriquement neutres qui le constituent : l'électrode a fixé une certaine quantité d'hydrogène, le liquide voisin de l'électrode s'est chargé d'hydrogène dissous;

2° par la concentration de l'électrolyte en H^2SO^4 qui se trouve plus faible au voisinage de l'électrode que dans l'ensemble de l'électrolyte.

Pratiquement pour toutes les manifestations que nous aurons à observer dans ce travail, les effets de la polarisation par les produits ionisés seront négligeables devant les effets de la polarisation par les produits électriquement neutres.

CONSÉQUENCE ÉLECTRIQUE DE LA POLARISATION

La conséquence principale de l'évolution chimique du contact électrode-électrolyte au cours de la polarisation est la modification progressive de la différence de potentiel existant entre l'électrode et l'électrolyte.

En observant la différence de potentiel électrode-électrolyte pendant la polarisation, il est facile de suivre l'évolution du contact et de reconnaître l'approche du régime permanent.

Dépolarisation

1. DÉPOLARISATION SPONTANÉE

A partir de l'instant où le courant est rompu, la constitution particulière acquise par le contact électrode-électrolyte au cours de la polarisation ne peut se maintenir.

Dans le cas d'une cathode de platine plongeant dans une solution d'acide sulfurique, l'hydrogène qui avait été fixé par l'électrode ainsi que l'hydrogène dissous dans le liquide voisin de l'électrode pendant la polarisation, se diffusent dans l'ensemble de l'électrolyte. En outre, la concentration en acide sulfurique, qui était devenue plus faible au voisinage de l'électrode pendant la polarisation, reprend peu à peu la concentration de l'ensemble de l'électrolyte.

Cette évolution du contact électrode-électrolyte en sens inverse de la polarisation constitue la « *dépolarisation spontanée* ».

La dépolarisation spontanée est accompagnée d'une modification de la valeur de la différence de potentiel électrode-électrolyte.

Si l'on relève la différence de potentiel électrode-électrolyte à différents instants t , après la rupture du courant, on détermine une courbe : $U = f(t)$, que nous appellerons *courbe de dépolarisation spontanée*.

La courbe de dépolarisation spontanée n'a fait jusqu'ici l'objet d'aucune étude spéciale. On en trouve l'utilisation dans un travail de Weber (1879 [42]) relatif à la diffusion des produits électrolytes :

La méthode de Weber consiste à faire passer un courant polarisant dans une solution d'un sel d'un certain métal, en utilisant des électrodes du même métal, et à relever la différence de potentiel aux bornes des deux électrodes à différents instants après la rupture du courant. Dans un tel cas, la polarisation se réduit à celle occasionnée par les produits ionisés : Il y a diminution de concentration en sel à la cathode et augmentation de concentration en sel à l'anode. Pendant la dépolarisation les concentrations tendent à s'équilibrer et la courbe de dépolarisation spontanée permet de déterminer le coefficient de diffusion du sel.

2. DÉPOLARISATION EN COURT-CIRCUIT

Les différentes études qui ont été faites sur la dépolarisation (Helmholtz 1874 [22], Fleming 1876 [14], Bouty 1894 [10], Blondlot 1881 [5], Rothé 1904 [35]), ont toutes porté sur un cas complexe dans lequel la dépolarisation se faisait sous une influence additionnelle à la diffusion : au moment de la rupture du courant polarisant, l'anode et la cathode étaient reliées par un conducteur, la différence de potentiel globale existant au contact électrode-électrolyte polarisé déterminait un courant de sens inverse à celui ayant effectué la polarisation.

La reconstitution du contact pendant la dépolarisation se faisait à la fois sous l'influence de la dépolarisation spontanée et sous l'influence de réactions électrochimiques dues au courant inverse. Les me-

sures électriques pendant la dépolarisation en court-circuit portaient sur le courant inverse.

Dans le cas de la dépolarisation spontanée pure, tel que nous entendons l'étudier, les mesures ne peuvent porter que sur la différence de potentiel électro-électrolyte et doivent être effectuées par un procédé évitant tout courant inverse.

II. - Etude expérimentale de la dépolarisation spontanée à des temps éloignés de la rupture du courant

Matériel et méthode de mesure

L'électrode étudiée A, est une plaque de platine poli de 2/10 de mm. d'épaisseur. Un cache a été appliqué sur cette électrode de façon à réserver une surface active de 1 cm². La partie restante a été enduite d'un isolant composé de cire vierge et de bitume.

L'électrode B, est constituée par une lame de platine quelconque.

L'électrode étudiée A, est placée dans une cuve contenant environ 150 cm³ de liquide. L'électrode B, sur laquelle ne porte aucune mesure, est placée dans un récipient séparé.

Les solutions d'acide sulfurique bi-normales, dans lesquelles plongent chacune des électrodes, sont reliées électriquement par un petit siphon d, (Voir figure 1.).

Le circuit d'alimentation comporte une batterie

d'accumulateurs T de 4 à 10 volts, deux boîtes de résistance : r_1 (variable de 1.000 à 10.000 ohms, par 1.000 ohms), r_2 (variable de 0 à 100.000 ohms par 100 ohms), et une clef à rupture brusque c.

La mesure de la différence de potentiel aux extrémités de la résistance r_1 , permet de déterminer l'intensité du courant traversant les cuves.

Par le jeu des résistances de la boîte r_2 , l'intensité de ce courant peut être maintenue à une valeur comprise entre quelques microampères et 2 milliampères.

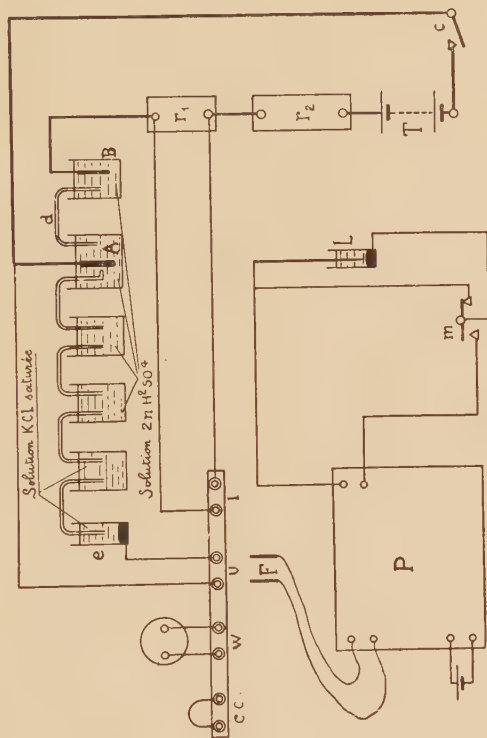
DISPOSITIF POUR LA MESURE DE LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL ÉLECTRODE-ÉLECTROLYTE

L'électrode de comparaison e, est une électrode au calomel.

Par l'intermédiaire de différents récipients destinés à éviter les effets de la diffusion, la solution de KCl saturée de cette électrode, est mise en relation avec un tube capillaire dont l'extrémité débouche à environ 1/2 mm. de l'électrode étudiée A. Etant donné les faibles densités de courant employées, le potentiel de l'électrolyte immédiatement en contact avec l'électrode peut être confondu avec le potentiel à l'extrémité de ce tube capillaire.

La différence de potentiel véritablement observée dans nos expériences sera la différence entre la différence de potentiel au contact électrode-électrolyte étudié et la différence de potentiel propre à l'électrode de comparaison et ses accessoires (environ + 0,52 V).

Fig. 1



Nos lectures ne seront pas diminuées de cette valeur et nous appellerons *différence de potentiel électrode-électrolyte*, le résultat brut de nos mesures.

L'appareillage pour la mesure des différences de potentiel comprend un potentiomètre Hartmann et Braun, P, et un électromètre capillaire de Lippmann, L, utilisé comme appareil de zéro.

A l'aide des fiches F, le potentiomètre peut être mis en relation soit avec l'élément normal Weston nécessaire à son tarage (bornes W), soit avec la différence de potentiel électrode-électrolyte à observer (bornes U), soit avec les extrémités de la résistance r_1 , pour la mesure de l'intensité du courant polarisant (bornes I), soit avec deux bornes en court-circuit (bornes CC) pour la vérification du zéro du potentiomètre.

Pour effectuer les mesures de différence de potentiel électrode-électrolyte pendant la dépolarisation spontanée, on procède de la façon suivante :

Le potentiomètre est d'abord réglé à une valeur par laquelle la différence de potentiel électrode-électrolyte est susceptible de passer après un temps de dépolarisation assez court. Puis, à l'aide de la clef C, on rompt le courant polarisant en même temps que l'on déclanche un chronomètre. On appuie alors sur le manipulateur m, dont le rôle est d'introduire l'électromètre dans le circuit électrodes-potentiomètre, et on observe le déplacement du mercure. Lorsque le ménisque passe au zéro on arrête le chronomètre et on relève le temps. La différence de potentiel existant au contact électro-électrolyte à l'instant noté est

donnée par la différence de potentiel primitivement choisie au potentiomètre.

Lorsque la dépolarisation est assez lente on peut rapprocher ou éloigner l'instant où se produit le passage du ménisque au zéro, en rectifiant la différence de potentiel potentiomètre, au cours de l'observation à l'électromètre.

Dans le cas où les lectures doivent être faites à des instants très rapprochés au cours d'une même dépolarisation, il est nécessaire d'avoir recours à un opérateur muni de deux chronomètres et obéissant aux indications de l'observateur.

CONDITIONS D'EXPÉRIENCES (1)

Dans chacune de nos expériences, nous avons adopté une densité de courant polarisant que nous avons maintenue constante pendant toute la durée de la polarisation.

Dans une première série d'essais, la durée de polarisation a été de 20 heures et la densité du courant polarisant successivement de : 6, 27, 80, 165, 260, 800 microampères par centimètre carré.

Dans une deuxième série d'essais, la densité de courant polarisant a été de : 165 microampères par centimètre carré et la durée de polarisation successivement de : 10, 20, 30, 45, 60 heures.

Ces valeurs ont été choisies à la suite de nombreux essais préliminaires ayant laissé supposer que, dans

(1) Toutes les expériences de la première et de la deuxième partie ont été faites à des températures comprises entre 10 et 16 degrés centigrades.

ces limites de durées de polarisation et de densités de courant polarisant, les courbes de dépolarisation spontanée pourraient présenter des particularités intéressantes.

Le relevé de la différence de potentiel pendant la dépolarisation a été effectué de la 5^e seconde à la 60^e heure après la rupture du courant polarisant. Au début de la dépolarisation et dans les périodes de variation rapide de la différence de potentiel, les mesures ont été faites à des intervalles de 5 à 30 secondes. Vers la fin de la dépolarisation et dans les périodes où la différence de potentiel est presque stable, les mesures ont été faites à des intervalles de plusieurs heures.

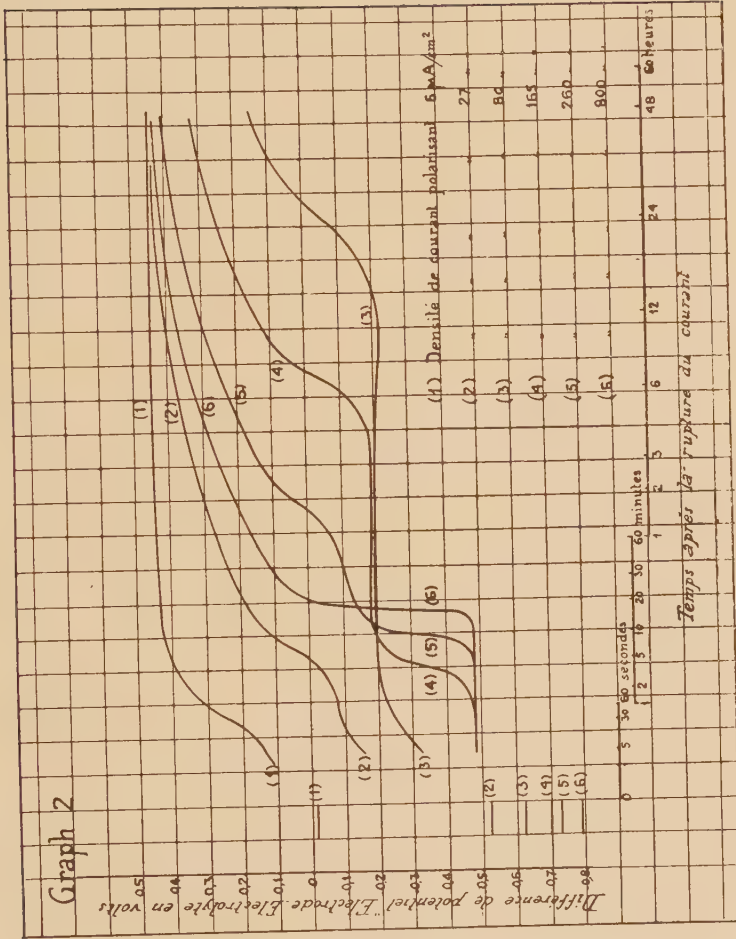
Résultats

1^o EXPÉRIENCES A DENSITÉ DE COURANT POLARISANT VARIABLE

Dans tous les cas la durée de polarisation a été de 20 heures.

L'ensemble des courbes de dépolarisation à densité de courant variable est rassemblé dans le graphique 2.

Pour des densités de courant polarisant ayant successivement une valeur de 6, 27, 80 microampères par centimètre carré, on remarque que la courbe de dépolarisation spontanée possède un palier de plus en plus marqué correspondant à une différence de po-



tentiel électrode-électrolyte se rapprochant de la valeur $-0,200$ volt.

Pour la densité de courant polarisant (80 microampères/cm²) ce palier est particulièrement net : après une période de variation rapide pendant laquelle la différence de potentiel passe de $-0,625$ v. à $-0,200$ v., cette différence de potentiel se maintient à une valeur voisine de $-0,200$ volt pendant 12 heures. Après une nouvelle période de variation rapide elle se rapproche lentement de la valeur $+0,450$ v. qui est celle de la différence de potentiel avant polarisation.

Pour des densités de courant polarisant ayant successivement une valeur de 165, 260, 800 microampères/cm², le palier correspondant à la différence de potentiel de $-0,200$ v. s'atténue, tandis qu'un nouveau palier correspondant à la différence de potentiel $-0,480$ v. devient de plus en plus marqué.

Pour la densité de courant polarisant 165 microampères/cm², les deux paliers sont particulièrement nets : après une période de variation rapide pendant laquelle la différence de potentiel passe de $-0,700$ v. à $-0,480$ v., cette différence de potentiel se maintient à une valeur voisine de $-0,480$ volt pendant 2 minutes ; il se produit ensuite une nouvelle période de variation rapide pendant laquelle la différence de potentiel passe de $-0,480$ volt à $-0,200$ volt, puis un nouveau palier d'une durée de 4 heures correspondant à une différence de potentiel voisine de $-0,200$ volt. Enfin, après une dernière période de variation rapide, la différence de potentiel se rapproche lente-

ment de la valeur $+0,450$ volt qui est celle de la différence de potentiel avant polarisation.

Pour la densité de courant polarisant 800 microampères/cm², la durée du palier correspondant à la différence de potentiel $-0,480$ volt est relativement grande (12 minutes). Le palier correspondant à la différence de potentiel $-0,200$ volt n'existe plus.

Pour les densités de courant polarisant de 800 à 1.500 microampères/cm², les courbes de dépolarisation possèdent des paliers de moins en moins marqués.

Pour des densités de courant polarisant inférieures à 6 microampères/cm², aucun palier n'a pu être observé.

2° EXPÉRIENCES A DURÉE DE POLARISATION VARIABLE

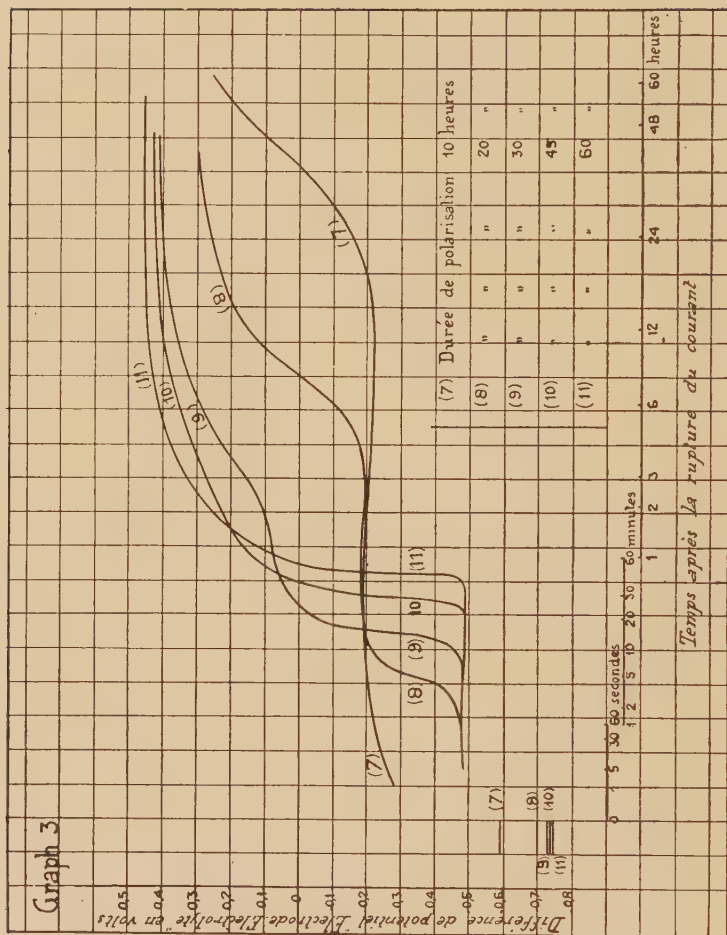
Dans tous les cas la densité de courant polarisant a été de 165 microampères/cm².

L'ensemble des courbes de dépolarisation à durée de polarisation variable est rassemblé dans le graphique 3.

Pour une durée de polarisation de 10 heures, la courbe de dépolarisation spontanée possède un palier d'une durée de 13 heures correspondant à une différence de potentiel de $-0,200$ volt.

Pour des polarisations ayant successivement pour durée : $20, 30$ heures, le palier correspondant à la différence du potentiel $-0,200$ volt s'atténue, tandis qu'apparaît un nouveau palier correspondant à la différence de potentiel $-0,480$ volt.

Pour des polarisations ayant successivement pour



durée : 45, 60 heures, le palier correspondant à la différence de potentiel $-0,200$ volt n'existe plus; par contre le palier correspondant à la différence de potentiel $-0,480$ volt est de plus en plus important. La durée de 35 minutes obtenue pour ce palier dans le cas où la durée de polarisation est de 60 heures, paraît ne pas pouvoir être dépassée: avec une polarisation de 200 heures, la durée de ce palier n'est pas augmentée.

Pour des durées de polarisation inférieure à 5 heures, aucun palier n'a été remarqué.

Au cours des deux séries d'essais dont les résultats viennent d'être donnés, nous avons observé la surface des électrodes et nous avons constaté qu'elle subissait des variations d'aspect notables pendant la dépolarisation : après la polarisation, la surface des électrodes est généralement gris mat ; pendant la dépolarisation elle prend peu à peu un aspect brillant et finit par retrouver le poli qu'elle avait avant la polarisation.

Dans le cas où la courbe de dépolarisation possède des paliers marqués, la surface de l'électrode conserve nettement un aspect gris mat jusqu'à la fin du dernier palier (1).

(1) Nous avons observé des faits analogues dans des expériences concernant la dépolarisation d'une anode de platine poli : après une polarisation d'une durée de 140 heures avec une densité de courant polarisant de 110 microampères/cm², la surface de l'électrode est noir mat. Elle conserve cet aspect pendant la dépolarisation jusqu'à la fin d'un palier correspondant à une différence de potentiel d'environ $+1,520$ volts et ayant une durée de 8 à 10 jours. Pendant la variation de différence de potentiel qui suit ce palier, l'électrode passe du noir mat au brun rouge puis au jaune. A la fin de la dépolarisation, lorsque la différence de potentiel atteint la valeur $+0,450$, l'électrode reprend le poli qu'elle avait avant la polarisation.

III. - Caractère chimique de la dépolarisation spontanée à des temps éloignés de la rupture du courant

Pour expliquer l'allure des courbes de dépolarisation spontanée obtenue dans les deux séries d'essais précédentes, il faut immédiatement écarter l'hypothèse d'une dépolarisation provoquée par les produits ionisés.

Après la rupture du courant l'électrolyte voisin de l'électrode reprend peu à peu la concentration de l'ensemble de l'électrolyte, mais la variation de différence de potentiel qui peut en résulter est insignifiante (Rothé [36]).

Nous nous sommes assurés de l'effet négligeable de la dépolarisation par les produits ionisés en effectuant la dépolarisation, d'une part, en laissant l'électrode dans la position qu'elle avait pendant la polarisation, d'autre part, après l'avoir transportée à un endroit de l'électrolyte différent de celui où avait eu lieu la polarisation ; les courbes de dépolarisation ne diffèrent pas.

L'explication de l'allure des courbes de dépolarisation doit être cherchée dans la décomposition et la

diffusion de certains produits propres à l'électrode polarisée.

Berthelot (1883 [3]) a montré que l'action de l'hydrogène sur le platine peut engendrer un composé capable de se dissocier en deux stades. Il admet l'existence de deux hydrures de platine et envisage deux hypothèses :

1° Le produit hydrogène-platine est un mélange de deux hydrures se dissociant tour à tour ;

2° Le produit hydrogène-platine est un hydrure se dissociant en donnant de l'hydrogène et un deuxième hydrure. Ce deuxième hydrure se dissocie à son tour.

Berthelot adopte de préférence la deuxième hypothèse et l'applique à la détermination de la composition des deux hydrures auxquels il attribue les formules : Pt^{60}H^3 et Pt^{60}H^2 .

L'allure de nos courbes de dépolarisation peut s'expliquer par la dissociation d'hydrures de platine :

Le palier correspondant à la différence de potentiel — 0,480 volt délimiterait la période d'existence d'un premier hydrure. Le palier correspondant à la différence de potentiel — 0,200 volt persisterait jusqu'à la dissociation d'un deuxième hydrure.

Dans le cas où les courbes de dépolarisation comportent deux paliers, l'hypothèse d'un seul hydrure existant à la fin de la dépolarisation et se dissociant par l'intermédiaire d'un autre hydrure semble difficile à accepter. Dans ce cas, il est en effet probable que le deuxième palier serait de l'ordre d'importance du premier. Il est au contraire à remarquer que le

deuxième palier est toujours plus effacé dans les cas où le premier est plus marqué.

Il paraît plus exact de supposer que deux hydrures existent en même temps à la fin de la polarisation et se dissocient indépendamment au cours de la dépolari-sation. Dans ces conditions, l'importance relative des deux paliers donnerait une idée de la proportion de chacun des deux hydrures à l'origine de la dépolari-sation.

Pour l'ensemble des courbes de dépolari-sation dé-terminées dans cette première partie, la portion de courbe se déroulant dans les cinq premières secondes après la rupture du courant n'a pu être observée avec précision. Nous avons simplement constaté que le début de la dépolari-sation était accompagné d'une variation de la différence de potentiel électrode-élec-trolyte beaucoup plus rapide que celles que nous avons rencontrées dans les portions principales des courbes.

Faut-il voir dans des phénomènes d'ordre chimique l'explication d'une évolution aussi rapide du contact électrode-électrolyte ?

Berthelot avait observé, avant la double dissocia-tion de son composé hydrogène-platine, un premier dégagement d'hydrogène peu important. Il expliquait ce fait, soit par la dissociation d'un troisième hy-drure de platine très instable, soit par la mise en li-berté de l'hydrogène existant à l'état de solution dans le composé.

Nous n'admettrons pas que l'évolution rapide du

contact électrode-électrolyte dans les premiers instants de la dépolarisation spontanée, puisse entièrement s'expliquer par la dissociation et la diffusion de produits fixés par l'électrode. Dans la deuxième partie de ce travail nous étudierons spécialement le début des courbes de dépolarisation et nous essaierons de déterminer d'une façon précise la nature des phénomènes intervenant aux premiers instants de la dépolarisation.

DEUXIÈME PARTIE

I. - Conceptions actuelles sur les phénomènes se produisant dans les premiers instants de la dépolarisation spontanée et à l'instant même de la rupture du courant

1° PHÉNOMÈNES SE PRODUISANT IMMÉDIATEMENT APRÈS LA RUPTURE DU COURANT

Le début de la dépolarisation est une période d'évolution très rapide du contact électrode-électrolyte. La vitesse de variation de la différence de potentiel dépasse de beaucoup celle qu'il est possible d'apprécier par les moyens utilisés dans la première partie.

Les expériences de Glasstone (1924 [17]) ont montré que la vitesse de variation de la différence de potentiel devenait de plus en plus grande à mesure que l'instant t , auquel on la considère, est plus rapproché de la rupture du courant.

A l'aide d'un raisonnement simpliste se dispensant de toute hypothèse sur la nature du phénomène, Blondlot (1881 [5]) a établi la relation :

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{I}{C} \dots\dots\dots (1)$$

liant la vitesse initiale de variation de la différence de potentiel e , à l'intensité du courant polarisant I , et à la capacité C de l'électrode à l'instant de la rupture du courant (capacité initiale).

D'après Blondlot la capacité initiale serait fonction de e , et ne dépendrait pas de la nature de l'électrolyte (7).

Pour confirmer cette hypothèse, Blondlot imagina l'expérience suivante (6) :

Par simple opposition l'un à l'autre, il polarisa deux contacts électrode-électrolyte constitués par des électrolytes différents. A la fin de la polarisation, le courant polarisant ainsi que la différence de potentiel étaient les mêmes pour les deux contacts. D'après la relation (1) les vitesses initiales de dépolarisation devaient être les mêmes pour les deux électrodes. Par un montage approprié permettant d'observer la différence des différences de potentiel électrode-électrolyte, Blondlot s'assura qu'un certain équilibre existait entre ces différences de potentiel pendant les premières secondes de la dépolarisation et il conclut, conformément à ses prévisions, que les vitesses initiales de dépolarisation étaient les mêmes pour les deux contacts électrode-électrolyte.

Cette expérience suffisant à Blondlot pour la confirmation de son hypothèse, ne permettait pas l'observation de l'allure exacte du phénomène de dépolarisation spontanée, ni l'application de la relation (1) au calcul de la capacité initiale.

2° PHÉNOMÈNES SE PRODUISANT
A L'INSTANT DE LA RUPTURE DU COURANT

Dans le travail de Blondlot, ainsi que dans la plupart des travaux antérieurs à 1900, les expressions : « Différence de potentiel de contact » et « Force électromotrice de contact » ont été employées indifféremment.

En réalité, la force électromotrice de contact caractéristique de la nature chimique des éléments en présence au contact électrode-électrolyte (*force électromotrice réversible d'électrolyse*) n'a pas obligatoirement pour valeur la différence de potentiel au contact électrode-électrolyte pendant le passage du courant.

Le contact électrode-électrolyte peut être considéré comme un élément de circuit possédant une certaine *résistance de passage* (Glasstone 1927 [17], Newbery 1927 [27]).

Au passage du courant cette résistance occasionne une chute de potentiel et la différence de potentiel observée au contact est :

$$U = E - RI \dots\dots\dots (1) \dots\dots\dots (2)$$

E = Force électromotrice réversible d'électrolyse.

R = Résistance de passage par centimètre carré.

I = Densité de courant polarisant.

Si l'on admet cette relation sans condition, on est

(1) Dans cette relation, I est considéré comme positif lorsque le courant est dirigé de l'électrolyte vers l'électrode. La différence de potentiel U, est considérée comme positive lorsque le potentiel de l'électrode est plus élevé que celui de l'électrolyte. La force électromotrice E est considérée comme positive lorsqu'elle est dirigée de l'électrolyte vers l'électrode.

amené à supposer qu'à l'instant où le courant passe de I à O, la différence de potentiel varie brusquement de U à E.

La plupart des expérimentateurs ont accepté cette hypothèse et l'ont appliquée à la détermination de la force électromotrice réversible d'électrolyse. Les diverses méthodes qu'ils ont utilisées dans ce but sont généralement connues sous le nom de « méthodes du commutateur ».

Méthodes du commutateur. — Le but des méthodes du commutateur a été de différencier la force électromotrice E à l'origine de la dépolarisation spontanée de la différence de potentiel U à la fin de la polarisation. Elles tiennent leur nom du fait que l'organe principal utilisé dans l'appareillage est un commutateur tournant.

Ce commutateur interrompt le courant traversant le contact électrode-électrolyte pendant des temps très courts et à des intervalles réguliers. Pendant les périodes d'interruption du courant, le contact électrode-électrolyte est relié à un appareil de mesure le plus souvent constitué par un potentiomètre et un appareil de zéro. On règle le potentiomètre de façon à avoir l'équilibre dans le circuit d'opposition ; la valeur lue au potentiomètre donne la différence de potentiel électrode-électrolyte en l'absence du courant et immédiatement après la rupture de celui-ci. On admet que cette valeur est celle de la force électromotrice de contact à l'origine de la dépolarisation.

Les premières applications des méthodes de commutateur ont été faites dans de très mauvaises con-

ditions (Gaugain, 1855 [16], Raoult, 1863 [32], Le Blanc, 1890 [23], Crabtree, 1914 [11], Dunill, 1921 [13], Sand et Weeks, 1923 [37], Spitalsky, 1924 [40]).

Les périodes d'interruption du courant avaient une durée de $1/20$ à $1/50$ de seconde et le potentiomètre restait en opposition avec le contact pendant toute la durée de ces périodes. Le résultat de la mesure n'était qu'une valeur moyenne de la différence de potentiel pendant les courtes périodes de dépolarisation.

Pour remédier à cet inconvénient, Newbery (1924 [28]) chercha à raccourcir la durée des périodes de dépolarisation ; il employa des vitesses de rotation du commutateur de plus en plus grandes. En représentant graphiquement les résultats des mesures en fonction de la vitesse et en extrapolant la courbe obtenue jusqu'à la vitesse infinie, il obtint une valeur de la différence de potentiel qu'il considéra comme étant celle de la force électromotrice à l'origine de la dépolarisation spontanée.

La conclusion de Newbery fut que la différence de potentiel immédiatement après la rupture du courant différait notablement de la différence de potentiel avant la rupture du courant. Dans le cas d'une cathode de platine ou de plomb, polarisée avec une densité de courant de $0,010 \text{ A/cm}^2$, la différence (U-E) serait de l'ordre de $0,2$ volt.

Cette première méthode de Newbery était très imparfaite. Glasstone (1924 [17]) la perfectionna et lui donna une forme beaucoup plus précise :

Il employa un commutateur tournant à une vitesse invariable, mais constitué de telle façon que la liaison entre l'électrode et le potentiomètre ne se fasse que pendant un temps relativement court par rapport à la durée d'interruption du courant et bien déterminé par rapport à l'instant précis de sa rupture. Il fut ainsi possible à Glasstone de mesurer la différence de potentiel électrode-électrolyte à 0,012, 0,008, 0,004, 0,002 seconde après la rupture du courant, et de déterminer une portion de courbe de dépolarisation voisine de la rupture du courant. Pour obtenir la valeur de la différence de potentiel à l'origine de la dépolarisation, Glasstone extrapolait cette portion de courbe jusqu'au temps zéro.

La conclusion de Glasstone fut que les différences de potentiel, avant et immédiatement après la rupture du courant, ne pouvaient se différencier nettement. Jusqu'à des densités de courant de 0,012 A/cm² et pour une cathode de plomb, les valeurs U et E seraient confondues et la résistance de passage serait nulle.

En 1925-1926, Newbery (**29, 30, 31**) reprit la question avec un dispositif permettant d'enregistrer photographiquement la variation de la différence de potentiel pendant le cycle polarisation-dépolarisation.

Le courant intermittent était réalisé par un commutateur tournant analogue à celui qu'il avait employé dans ses premiers travaux. La différence de potentiel à observer agissait sur un oscillographe cathodique par l'intermédiaire d'une lampe amplificatrice. Le déplacement du pinceau lumineux sur la

plaque sensible se produisait dans une certaine direction sous l'influence de la différence de potentiel amplifiée, et dans une direction perpendiculaire sous une action magnétique synchrone du commutateur tournant. La plaque sensible subissait une exposition de 30 secondes correspondant à la superposition de 100 cycles polarisation-dépolarisation.

Les clichés obtenus par ce nouveau procédé permirent à Newbery de conclure, en accord avec ses premières observations, que la différence de potentiel immédiatement après la rupture du courant différait notablement de celle observée avant la rupture. Pour une cathode de platine poli, la différence (U-E) serait de 0,04 volt dans le cas d'une densité de courant polarisant de 0,001 A/cm², et de 0,12 volt dans le cas d'une densité de courant polarisant de 0,010 A/cm². Les résistances de passage correspondantes seraient de 40 ohms et de 12 ohms par centimètre carré.

Nous ne pensons pas que les conclusions de Newbery puissent être retenues particulièrement. Les clichés obtenus avec l'oscillographe cathodique (**29, 30, 31**) manquent de netteté, présentent des anomalies laissant soupçonner certaines imperfections dans l'appareillage et n'offrent pas une échelle des temps suffisamment grande. La variation des différences de potentiel que Newbery considère comme instantanée n'est, à notre avis, qu'une variation très rapide et mal délimitée.

Le but des expériences de cette deuxième partie est

d'étudier d'une façon précise les premiers instants de la dépolarisation et la rupture même du courant.

Le procédé que nous emploierons et que nous décrivons dans le chapitre suivant, présente différents avantages sur celui de Newbery :

Le régime de polarisation est continu, les conditions de polarisation peuvent être parfaitement définies. Le commutateur tournant est remplacé par une simple clef à rupture brusque et chaque expérience ne comporte qu'une seule rupture de courant.

Tous les phénomènes discutables qui peuvent se produire dans le cas du régime intermittent sont ainsi évités.

II. - Etude expérimentale de la dépolarisation spontanée à des temps très rapprochés de la rupture du courant

Matériel et méthode de mesure

La disposition générale des électrodes, des cuves et des circuits est identique à celle utilisée dans la première partie.

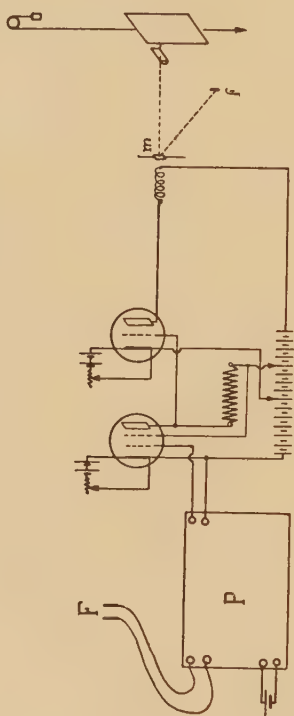
L'électromètre capillaire de Lippmann est remplacé par un système amplificateur-oscillographe permettant l'enregistrement photographique de la courbe de dépolarisation spontanée (voir figure 4).

AMPLIFICATEUR

L'amplificateur est constitué par deux lampes couplées par une résistance de 5 mégohms. La première lampe est une lampe Photos bigrille (chauffage sous 2 volts, tension plaque 20 à 30 volts). La deuxième lampe est une lampe Philips B 406 (chauffage sous 3 volts, tension plaque 60 à 40 volts).

Les bornes du potentiomètre qui étaient reliées à

Fig. 4



l'électromètre dans notre premier montage (voir figure 1, page 25), sont ici en relation avec le circuit grille de la première lampe.

La bobine d'excitation de l'oscillographe est placée en série dans le circuit plaque de la dernière lampe.

Suivant les tensions plaques employées, l'amplificateur a une sensibilité que l'on peut adapter à chaque cas d'expérience. Avec le réglage le plus couramment employé une variation de $1/10$ de volt à la grille de la première lampe donne une variation de 1 milliampère dans la bobine de l'oscillographe.

OSCILLOGRAPHE

L'oscillographe est un appareil Dubois. Le miroir *m* est éclairé par une lampe à filament rectiligne *f* dont l'image concentrée par une lentille cylindrique, vient former sur la plaque sensible (1) un spot de très faible dimension.

La variation de courant dans la bobine d'excitation de l'oscillographe se traduit par un déplacement horizontal du spot. Pour une variation de courant de 1 milliampère, le spot se déplace de 2 centimètres.

ENREGISTREMENT PHOTOGRAPHIQUE

La plaque photographique guidée par un chariot à roulement vertical peut se déplacer de sa longueur dans des temps variables de 0,5 à 6 secondes.

Pour les déplacements lents, le chariot est entraîné par un mouvement d'horlogerie.

(1) Plaques Lumière. Etiquette bleue.

Pour les déplacements rapides, il tombe par son propre poids. Une masse variable faisant contrepoids permet d'obtenir des chutes plus ou moins rapides.

Avec la vitesse la plus grande, la plaque se déplace de 1 mm. par millième de seconde.

INERTIE DU SYSTÈME OSCILLOGRAPHE AMPLIFICATEUR

Nous avons enregistré la variation de différence de potentiel aux extrémités d'une résistance de 5.000 ohms, au moment de la rupture d'un courant de 20 microampères.

Les 98/100 de la variation de la différence de potentiel s'effectuent dans un temps qu'il est impossible d'apprécier à l'échelle des temps de 1 mm. par millième de seconde.

On peut considérer que l'inertie du système amplificateur-oscillographe est pratiquement négligeable.

DÉTERMINATION DES ÉCHELLES

Echelle des temps. — Par un des deux procédés suivants, il est possible d'obtenir sur la plaque sensible, l'inscription d'un trait présentant des interruptions ou des ondulations de fréquence connue :

Lorsque la durée de déplacement de la plaque est de plusieurs secondes, on interrompt le rayon lumineux par un obturateur mu par un métronome battant la seconde ou la demi-seconde.

Lorsque le déplacement de la plaque est rapide, on induit dans le circuit-grille de la première lampe une petite force électromotrice alternative. Pendant la chute, le spot inscrit une courbe ondulée. L'écart

entre un maximum et un minimum correspond à la demi-période du courant inductif employé, soit 1/100 de seconde.

Echelle des différences de potentiel. — Les fiches F étant dans la position C C (voir figure 1, page 25), on prend successivement sur l'échelle du potentiomètre les valeurs 0, 0,02, 0,04 volt, etc... Chaque fois la plaque est déclenchée et le spot y inscrit des droites à peu près équidistantes correspondant à chacune de ces différences de potentiel.

ENREGISTREMENT DE LA COURBE DE DÉPOLARISATION

Les échelles ayant été déterminées, on place les fiches dans la position U établissant les connexions avec les électrodes (voir figure 1). On choisit sur le potentiomètre une valeur suffisante pour compenser en grande partie la différence de potentiel électrode-électrolyte. On déclenche la plaque et, lorsqu'elle a pris une vitesse suffisante, on rompt le courant polarisant.

Les valeurs des différences de potentiel lues sur le cliché seront, par la suite, augmentées de la valeur choisie au potentiomètre.

Résultats

Dans les premiers essais, la vitesse de déplacement des plaques a été choisie de façon à pouvoir enregistrer les 6 premières secondes de la dépolarisation.

Le graphique 5 donne à titre d'exemple trois courbes enregistrées avec cette vitesse de déplacement.

Les conditions de polarisation (durée de polarisation 20 heures et densité de courant polarisant 27, 80 et 165 microampères par cm^2) étant les mêmes que celles employées dans la première partie pour la détermination des courbes (2), (3) et (4) du graphique 2, le graphique (5) donne les portions initiales complémentaires de ces courbes.

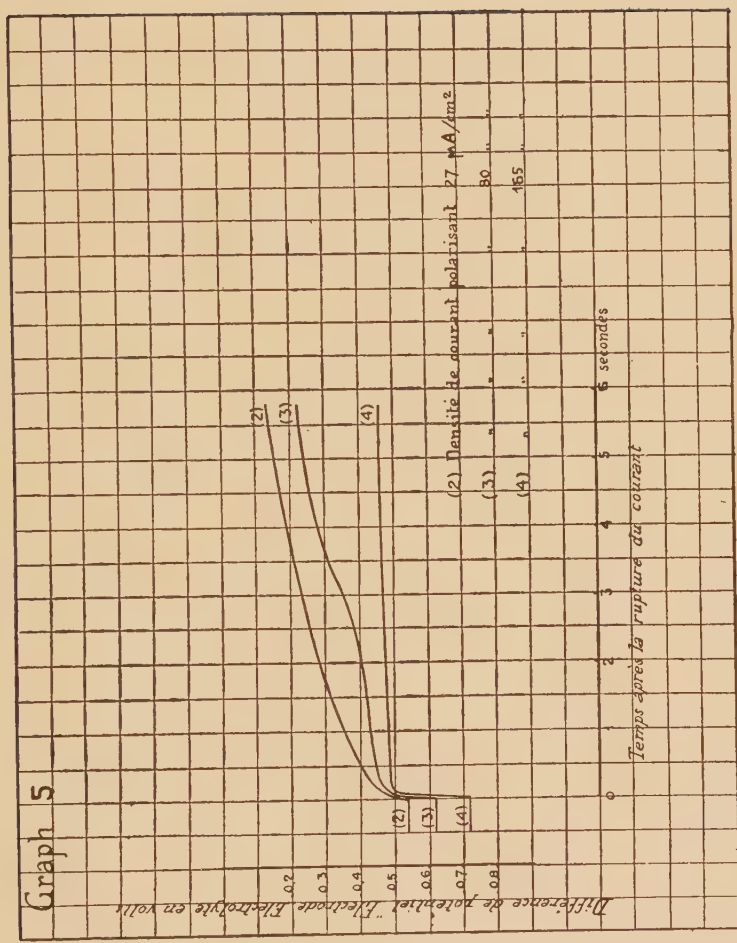
On voit que la courbe de dépolarisation spontanée a pour origine la différence de potentiel avant la rupture du courant.

La vitesse de variation de la différence de potentiel, très grande au début de la dépolarisation, diminue rapidement avec le temps.

Pour la courbe (3), on remarque un palier d'une durée de 2 secondes voisin de $-0,450$ volt.

Pour la courbe (4), la différence de potentiel se stabilise à $-0,480$ volt. En se reportant aux résultats de la première partie on voit que cette stabilisation est le début d'un palier dont la durée est d'environ 2 minutes.

Ces premiers essais, pour lesquels la vitesse de déplacement de la plaque était assez réduite, nous ayant paru suffisants pour donner une idée de l'allure générale des courbes pendant les premières secondes de dépolarisation, nous avons adopté des vitesses de déplacement beaucoup plus élevées de façon à pouvoir observer nettement les premiers millièmes de seconde de la dépolarisation.



Toutes les conditions de polarisation utilisées dans la première partie ont été reprises.

1° EXPÉRIENCES A DENSITÉ DE COURANT POLARISANT
VARIABLE

Tous les essais ont été faits avec une durée de polarisation de 20 heures.

Les résultats sont donnés par le graphique (6).

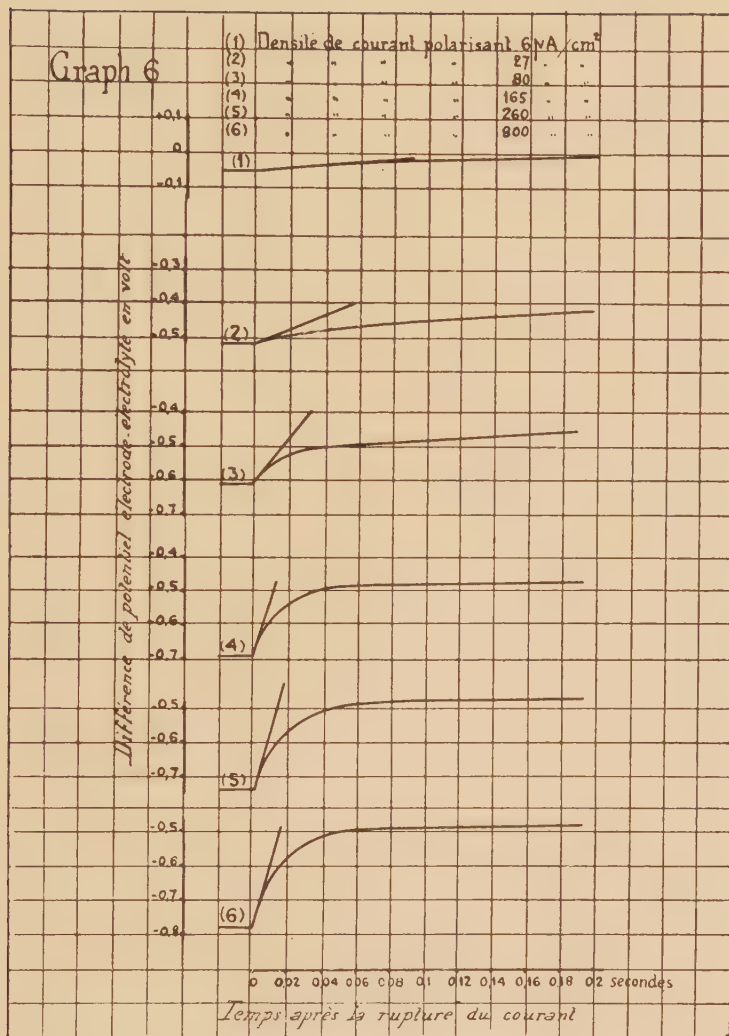
La courbe de dépolarisation part de la différence de potentiel avant la rupture du courant.

Cette courbe ne se raccorde pas tangentiellement à l'axe des ordonnées ; il y a une « vitesse initiale » de dépolarisation bien définie. Cette vitesse initiale peut être mesurée par le coefficient angulaire de la tangente à l'origine de la courbe de dépolarisation.

Dans les différentes conditions d'expérience où nous nous sommes placés, les vitesses initiales de dépolarisation évaluées par ce procédé ont approximativement les valeurs suivantes :

Densité de courant polarisant			Vitesse initiale de dépolarisation		
—			—		
6 microampères/cm ²			0,5 volt/seconde		
27	—	—	2,6	—	—
80	—	—	8	—	—
165	—	—	16	—	—
260	—	—	17	—	—
800	—	—	22	—	—

La vitesse initiale de dépolarisation augmente considérablement avec la densité de courant polarisant.



2° EXPÉRIENCES A DURÉE DE POLARISATION VARIABLE

Tous les essais ont été faits avec une densité de courant polarisant de 165 microampères/cm².

Les résultats sont donnés par le graphique (7). Comme dans la série d'expériences précédente, on n'observe aucune variation instantanée de la différence de potentiel à la rupture du courant.

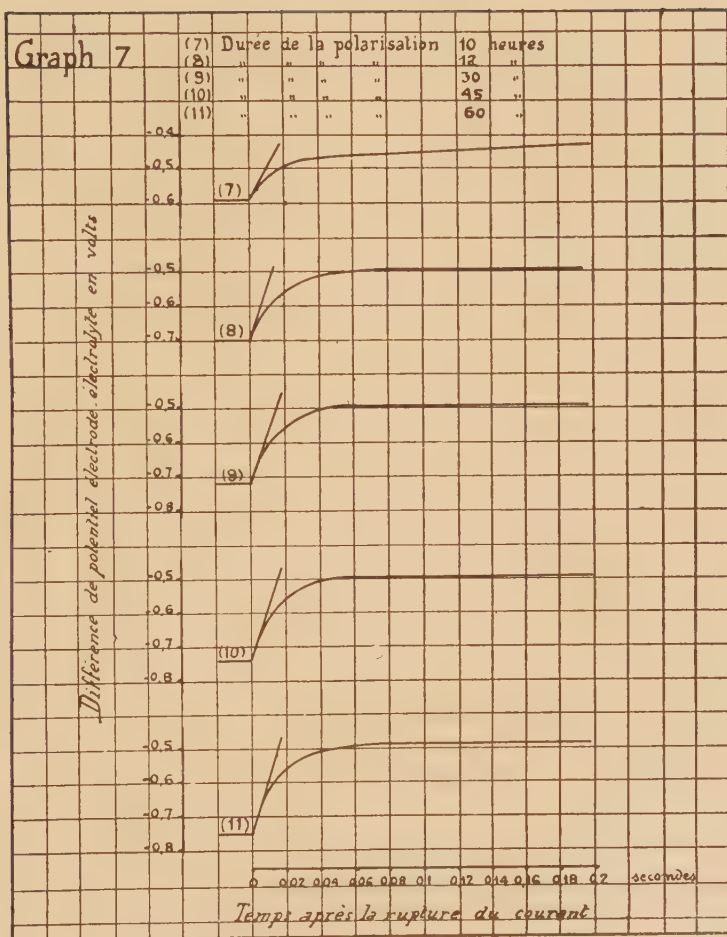
Les vitesses initiales de dépolarisation ont approximativement les valeurs suivantes :

Durée de polarisation	Vitesse initiale de dépolarisation
—	—
10 heures	10 volts/seconde
20 —	15 — —
30 —	16 — —
45 —	16 — —
60 —	16 — —

La vitesse initiale de dépolarisation est peu variable avec la durée de polarisation.

De l'ensemble des deux séries d'expériences ci-dessus, il ressort nettement que, *la différence de potentiel relevée à des instants de plus en plus rapprochés de la rupture du courant tend, d'une façon continue, vers la différence de potentiel avant la rupture du courant.*

Nos résultats tranchent d'une façon définitive la question de la possibilité d'une variation instantanée de la différence de potentiel à la rupture du courant. Contrairement aux conclusions de Newbery (29, 30, 31) et en accord avec certaines expériences de



Glasstone (17) on peut affirmer que cette variation instantanée ne se produit pas.

La conséquence pratique de ce fait est que *les méthodes du commutateur ont un rôle absolument illusoire*. Appliquées dans les conditions où la perfection mécanique de l'appareillage permettrait la mesure de la différence de potentiel à des temps de plus en plus rapprochés de la rupture du courant, ces méthodes mèneraient fatalement à la mesure de la différence de potentiel avant la rupture du courant.

III. - Mise en évidence d'un effet électrostatique consécutif à la rupture du courant

On a pensé jusqu'ici que l'existence de la résistance de passage doit se manifester par une variation instantanée de la différence de potentiel à la rupture du courant.

La relation: $U = E - RI$ (voir page 43), montre en effet que la différence de potentiel doit passer de la valeur U à la valeur E lorsque le courant passe de I à 0 .

Il faut cependant remarquer que l'application de la relation $U = E - RI$ à l'analyse d'un phénomène provoqué par une discontinuité de courant, n'est admissible sans condition que dans le cas où le contact électrode-électrolyte ne possède aucune *capacité électrostatique*.

La possibilité de certains effets électrostatiques de contact a déjà été envisagée à plusieurs reprises dans différents travaux concernant la polarisation et la dépolarisation en **court-circuit** :

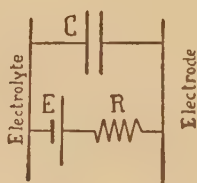
En 1894, Bouty (9) émettait l'idée que la polarisa-

tion comportait probablement un effet électrostatique associé à un effet chimique.

En 1904, Rothé (35), à l'occasion d'une étude sur la dépolarisation en court-circuit d'une cathode de mercure, signala l'existence d'un effet de caractère spécial se manifestant pendant le premier centième de seconde de la dépolarisation, et fut amené à considérer cet effet comme une manifestation électrostatique superposée à la dépolarisation chimique normale.

Si nous admettons le caractère électrostatique du contact, il est alors possible de supposer que la résistance de passage peut exister sans qu'aucune variation instantanée de la différence de potentiel n'en résulte à la rupture du courant.

Schéma 8



Le schéma (8) montre comment on peut imaginer la constitution d'un contact électro-électrolyte avec ses propriétés chimiques et électrostatiques, dans un cas où la résistance de passage ne peut provoquer

aucune variation instantanée de la différence de potentiel à la rupture du courant :

Le condensateur de capacité C , figurant la capacité électrostatique de contact, est placé en dérivation sur l'ensemble force-électromotrice-résistance de passage en série (1).

Avant la rupture du courant le condensateur possède une charge correspondant à la différence de potentiel : $U = E - RI$.

Immédiatement après la rupture, le condensateur tend à se mettre en équilibre statique avec E . La vitesse à laquelle cet équilibre peut se réaliser est limitée par R , et il se produit une variation progressive de U vers E . Nous appellerons ce phénomène : *Dépolarisation électrostatique*.

D'autre part, et en même temps que se produit cette dépolarisation électrostatique, la force électromotrice E , se modifie par suite de la dépolarisation chimique normale.

On voit que la différence de potentiel après la rupture du courant se rapproche progressivement d'une force électromotrice qui se modifie elle-même en fonction du temps. *Le phénomène initial de dépolarisation devient un phénomène complexe dans lequel la dépolarisation électrostatique et la dépolarisation chimique sont associées.*

(1) On pourrait aussi supposer que la force électromotrice est placée en série avec l'ensemble capacité électrostatique-résistance de passage en dérivation.

L'interprétation électrique de la dépolarisation serait un peu différente de celle que nous allons donner.

L'expression mathématique de la dépolarisation électrostatique serait identique à celle que nous établirons par la suite (voir page 90).

Nous avons remarqué que, dans l'ensemble des expériences de la première et de la deuxième parties, les mêmes facteurs agissaient différemment sur les portions principales des courbes de dépolarisation et sur leurs portions initiales. Par exemple, dans les cas correspondant aux courbes (9), (10) et (11) et sous l'influence de durées de polarisation croissantes, les courbes de dépolarisation possèdent des paliers de plus en plus marqués aux temps éloignés de la rupture du courant, tandis que les vitesses initiales de dépolarisation restent exactement les mêmes. La stabilité chimique de l'électrode n'affecte pas d'une façon sensible le début de la dépolarisation.

Nous avons vu dans ces faits, une première confirmation de l'existence, au début de la dépolarisation, d'un effet obéissant à des lois très différentes de celles régissant la dépolarisation chimique.

Les expériences suivantes ont été imaginées dans le but de chercher à reconnaître le caractère électrostatique des phénomènes se produisant au début de la dépolarisation.

Le principe sur lequel reposent ces nouvelles expériences consiste à modifier l'état du contact à l'instant de la rupture du courant par une décharge statique, et à observer de quelle façon la courbe de dépolarisation s'en trouve altérée.

DISPOSITIF ET MODE OPÉRATOIRE

La clef à rupture brusque servant habituellement à interrompre le courant polarisant est remplacée par une clef à deux contacts a et b (schéma 9). Aus-

sitôt la rupture effectuée au contact a, un nouveau circuit se ferme par le contact b.

Ce circuit que nous appellerons « circuit de compensation » comprend :

L'électrode étudiée, A.

Un condensateur K, de capacité C_b , variable de 0,05 à 3 microfarads par fraction de 0,05 microfarad.

Une batterie d'accumulateurs S, permettant d'obtenir des tensions U_b , comprises entre 0 et 40 volts.

Une électrode auxiliaire de platine, A', de 40 cm² de surface, placée au fond de la cuve dans laquelle plonge l'électrode A.

En raison de l'écartement inévitable entre les contacts a et b, il est impossible de faire coïncider d'une façon parfaite l'instant où le courant polarisant est rompu et l'instant où le circuit de compensation est fermé, et il existe un intervalle d'environ 1,5 millièmes de seconde pendant lequel la dépolarisation se fait normalement.

En tous cas, à l'instant où le circuit de compensation se ferme ⁽¹⁾, une certaine quantité d'électricité q , traverse le contact électrode-électrolyte.

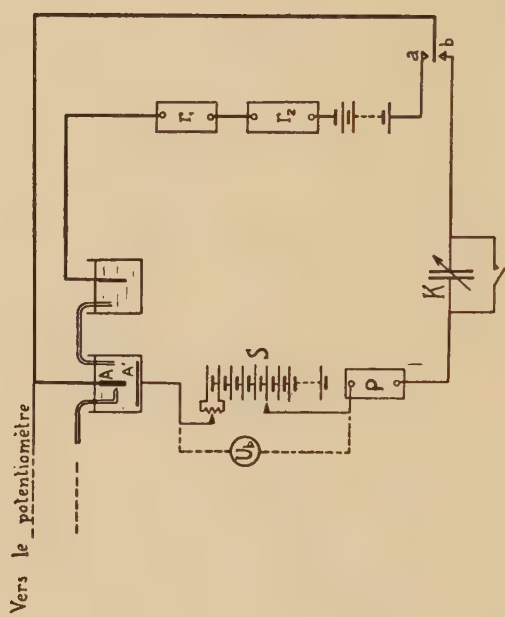
Le pôle négatif de la batterie étant relié à l'électrode auxiliaire A', cette quantité d'électricité est donnée par :

$$q = - C_b (U_b - U' + 0,450) \text{ microcoulombs}$$

U' , est la différence de potentiel de contact à l'électrode A, après compensation.

(1) Dans les reproductions de nos clichés nous avons pris cet instant comme origine des temps.

Schéma 9



+ 0,450 est la différence de potentiel de contact à l'électrode auxiliaire A'.

Résultats

Les expériences ont été faites sur une cathode de platine poli, polarisée pendant 20 à 25 heures, avec une densité de courant de 165 microampères/cm².

Nous avons constaté que la durée de dépolarisation de 1 à 2 secondes, nécessaire pour l'enregistrement d'un cliché, ne modifiait pas l'état de l'électrode d'une façon appréciable : des clichés enregistrés à quelques minutes d'intervalle sont absolument identiques. En conséquence, il nous a été possible de réaliser un grand nombre de dépolarisations de courtes durées sur la même électrode, sans être obligé de reprendre sa polarisation.

EFFET DE LA COMPENSATION

Le graphique (10) représente :

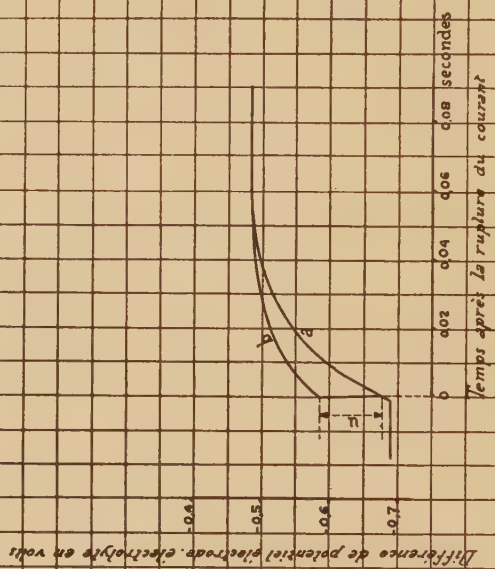
Une courbe de dépolarisation spontanée sans compensation (courbe a).

Une courbe de dépolarisation spontanée avec usage du circuit de compensation (courbe b).

On voit que la compensation a pour effet de provoquer une variation instantanée de la différence de potentiel électrode-électrolyte de U à U_1 à la rupture du courant.

Nous poserons $U - U_1 = u$.

Graph. 10



Si la quantité d'électricité q , envoyée à travers le contact est bien déterminée, u est aussi bien déterminé :

Les conditions de réglage du circuit de compensation n'interviennent pas. Par exemple :

Avec $U_b = 21$ v. et $C_b = 0,05$ microfarad,
 $q = -1,10$ microcoulomb et $u = -0,098$ volt.

Et avec $U_b = 0,32$ v. et $C_b = 0,8$ microfarad,
 $q = -1,10$ microcoulomb et $u = -0,098$ volt.

L'introduction dans le circuit de compensation d'une résistance ρ , pour laquelle la constante de temps de la décharge reste inférieure à $1/50.000$ sec., ne modifie pas les résultats. Par exemple, avec $U_b = 21$ v., $C_b = 0,05$ microfarad, et $\rho = 0$ à 400 ohms, on a toujours : $u = -0,095$ volt. Tous les essais qui suivent ont été faits avec $\rho = 0$.

INFLUENCE DU SENS DE LA DÉCHARGE

Le graphique (11) représente 2 courbes de dépolarisation, b et b' , obtenues en faisant usage du circuit de compensation. Pour la courbe b , le pôle négatif de la batterie était réuni à l'électrode auxiliaire A' et l'on avait :

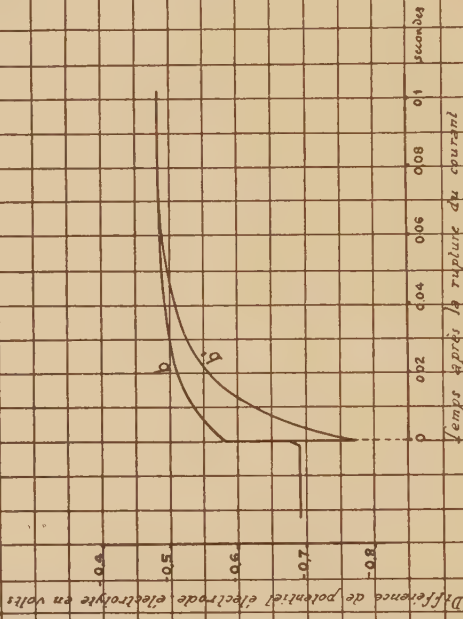
$U_b = 21$ v. et $C_b = 0,05$ microfarad.

Pour la courbe b' , le pôle positif de la batterie était réuni à l'électrode auxiliaire A' et l'on avait :

$U_b = 21$ v. et $C_b = 0,05$ microfarad.

Dans le premier cas $q = -1,10$ microcoulomb et $u = -0,100$ volt.

Graph 11



Dans le deuxième cas $q = 0,98$ microcoulomb et $u = +0,091$ volt.

Le sens de la variation instantanée u , change avec le sens de la décharge q .

INFLUENCE DE LA VALEUR DE LA QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ MISE EN JEU PENDANT LA DÉCHARGE

Le graphique (12) représente un réseau de courbes de dépolarisation obtenu avec des compensations mettant en jeu des quantités d'électricité croissantes. Nous avons trouvé successivement :

$U_b = 21$ v. et $C_b = 0,05$ microfarad	($q = -1,10$ microcoulomb ($u = -0,100$ v. (courbe b))
$U_b = 15,8$ v. et $C_b = 0,1$ —	($q = -1,68$ microcoulomb ($u = -0,155$ v. (courbe c))
$U_b = 19,2$ v. et $C_b = 0,1$ —	($q = -2,02$ microcoulomb ($u = -0,108$ v. (courbe d))
$U_b = 22,1$ v. et $C_b = 0,1$ —	($q = -2,30$ microcoulomb ($u = -0,205$ v. (courbe e))
$U_b = 24,1$ v. et $C_b = 0,1$ —	($q = -2,50$ microcoulomb ($u = -0,225$ v. (courbe f))
$U_b = 14,9$ v. et $C_b = 0,2$ —	($q = -3,15$ microcoulomb ($u = -0,280$ v. (courbe g))

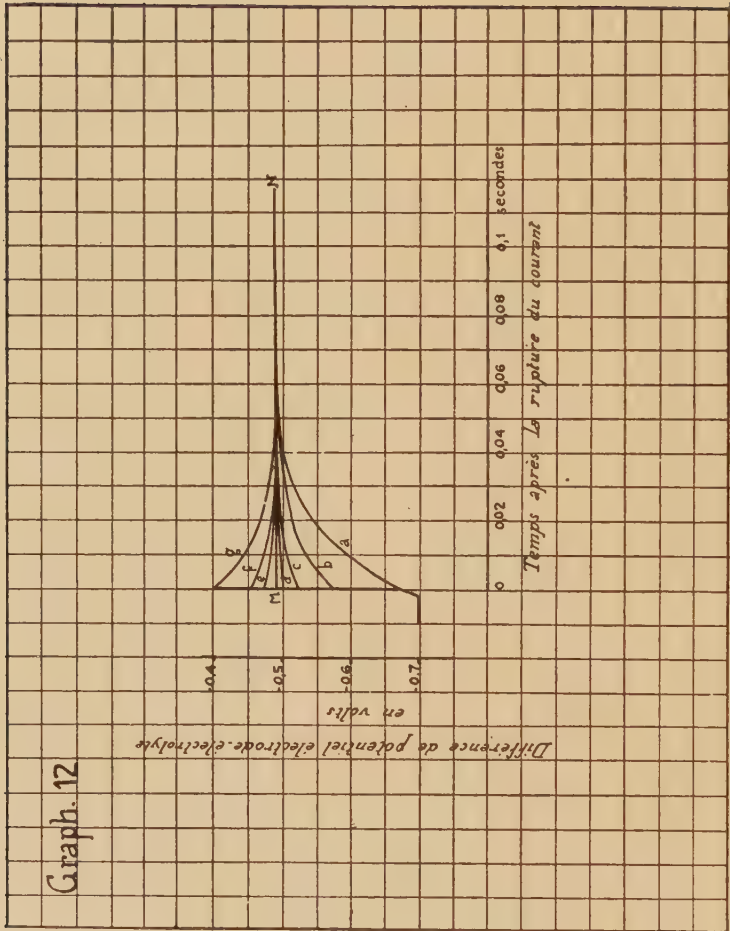
On remarque que :

1° En employant des décharges mettant en jeu des quantités d'électricité croissantes q , la variation instantanée u , est de plus en plus grande.

Si dans chaque cas on calcule le rapport q/u , on trouve successivement :

$$q/u = 11, 10,8, 11,2, 11,2, 11,1, 11,3.$$

On peut admettre que le rapport entre la variation



instantanée de la différence de potentiel et la quantité d'électricité qui la détermine est sensiblement constant.

2° Les courbes de dépolarisation consécutives à la variation instantanée changeant peu à peu d'allure à mesure que les quantités d'électricité mises en jeu pendant la compensation deviennent de plus en plus grandes.

L'ensemble des courbes représente un réseau pouvant être divisé en deux parties par la droite MN, de faible coefficient angulaire (environ 0,01 v./sec.) et d'ordonnée à l'origine : — 0,490 volt (1).

Toutes les courbes paraissent tendre asymptotiquement vers cette droite, les unes par valeurs croissantes de la différence de potentiel (courbes a, b, c, d), les autres par valeurs décroissantes (courbes g, f et e).

On peut admettre que la courbe d, est sensiblement confondue avec la droite MN.

Pour expliquer ces résultats nous nous reporterons au schéma de constitution du contact électrode-électrolyte (voir figure 13).

Le schéma a, représente le contact avant la rupture du courant. La différence de potentiel au condensateur électrode-électrolyte est U.

Le schéma b, représente le contact immédiatement après la rupture du courant sans compensation. La différence de potentiel au condensateur électrode-électrolyte reste U.

(1) Compte rendu de l'Académie des Sciences du 22 avril 1929, page 1.098.

Le schéma c, représente le contact immédiatement après la rupture du courant avec compensation. La différence de potentiel au condensateur électrode-électrolyte est devenue U_1 .

1° *Variation instantanée de la différence de potentiel.* — Etant donnée la résistance de la branche force-électromotrice-résistance de passage, la quantité d'électricité q , mise en jeu pendant la compensation, a principalement agi sur le condensateur électrode-électrolyte. La variation de différence de potentiel $U - U_1 = u$ correspond à la variation de charge q du condensateur électrode-électrolyte.

Le rapport q/u donne la valeur de la capacité électrostatique C . du contact.

Dans les conditions d'expérience où nous avons opéré,

$$q/u = C = 11 \text{ microfarads par cm}^2.$$

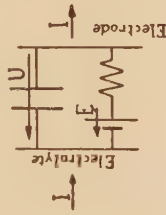
2° *Courbe de dépolariation spontanée consécutive à la variation instantanée.* — Pour des valeurs croissantes de q , u devient de plus en plus grand et l'écart entre la différence de potentiel U_1 et la force électromotrice E devient de plus en plus faible. La dépolariation électrostatique se trouve de plus en plus réduite.

Après une certaine compensation pour laquelle U_1 et E sont confondus, la dépolariation électrostatique ne se produit plus.

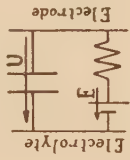
Pour de trop fortes compensations, la différence de potentiel U_1 devient supérieure à E . L'équilibre entre

Fig. 13

(a) Avant rupture du courant



(b) Après rupture (sans compensation) (c) Après rupture (avec compensation)



la différence de potentiel condensateur et la force électromotrice se produit par une variation de la différence de potentiel en sens inverse au sens normal.

Nous pensons que dans le réseau de courbes de dépolarisation à compensations croissantes obtenu précédemment (voir graphique 12), les courbes a, b, c, d correspondent à des compensations insuffisantes, tandis que les courbes g, f et e correspondent à de trop fortes compensations.

La droite MN séparant ces deux catégories de courbes peut être considérée comme confondue avec une certaine courbe de dépolarisation exactement compensée, dont l'ordonnée à l'origine coïncide avec la force électromotrice réversible d'électrolyse E.

Dans les conditions d'expérience où nous avons opéré, nous trouvons : $E = -0,490$ volt.

La différence de potentiel pendant le passage du courant étant $-0,700$ volt, la chute de potentiel causée par la résistance de passage est $E - U = -0,490 + 0,700 = 0,210$ volt. La valeur de cette résistance de passage est :

$$R = \frac{E - U}{I} = \frac{0,210}{165} 10^6 = 1.270 \text{ ohms par cm}^2.$$

Nous concluons que la résistance de passage a une valeur importante et provoque au contact électrode-électrolyte une chute de potentiel notable.

Normalement, cette chute de potentiel ne peut se traduire par une variation instantanée de la différence de potentiel à la rupture du courant.

La variation instantanée de la différence de potentiel imputable à la résistance de passage, ne peut être observée à la rupture du courant que dans le cas où la dépolarisation électrostatique a été éliminée.

IV. - Application de la dépolarisation spontanée à la détermination de la force électromotrice réversible d'électrolyse, de la résistance de passage et de la capacité électrostatique de contact

Dans le chapitre précédent nous avons montré que la force électromotrice réversible d'électrolyse pouvait être donnée par l'ordonnée à l'origine de la courbe de dépolarisation exactement compensée. Nous avons cherché à appliquer ce principe à la détermination de la force électromotrice réversible d'électrolyse dans les conditions d'expérience utilisées au cours de ce travail.

Nous avons repris les différents cas de polarisation à densité de courant polarisant variable et à durée variable et nous avons déterminé, pour chacun, le réseau de courbes de dépolarisation nécessaire au choix de la courbe exactement compensée.

Connaissant la force électromotrice réversible d'électrolyse, nous avons calculé la résistance de passage

$$\text{par la relation } R = \frac{E-U}{I}$$

De plus le rapport q/u de la quantité d'électricité utilisée pour la compensation, à la variation instantanée de la différence de potentiel, nous a donné la valeur de la capacité électrostatique au contact électrode-électrolyte.

Résultats

EXPÉRIENCES A DENSITÉ DE COURANT VARIABLE

Dans tous les cas la durée de polarisation a été de 20 heures.

Densité de courant polarisant : 6 microampères/cm².

U = — 0,050 v. R = 840 à 1.700 ohms/cm².

E = — 0,040 à — 0,045 v. C = 12 à 17 microfarads/cm².

Densité de courant polarisant : 27 microampères/cm².

U = — 0,515 v. R = 1.300 ohms/cm².

E = — 0,480 v. C = 11,2 microfarads/cm².

Densité de courant polarisant : 80 microampères/cm².

U = — 0,610 v. R = 1.500 ohms/cm².

E = — 0,490 v. C = 9,7 microfarads/cm².

Densité de courant polarisant : 165 microampères/cm².

U = — 0,700 v. R = 1.270 ohms/cm².

E = — 0,490 v. C = 11 microfarads/cm².

Densité de courant polarisant : 260 microampères/cm².

U = — 0,740 v. R = 960 ohms/cm².

E = — 0,490 v. C = 15,1 microfarads/cm².

Densité de courant polarisant : 800 microampères/cm².

E = — 0,780 v. R = 363 ohms/cm².

E = — 0,490 v. C = 36,2 microfarads/cm².

EXPÉRIENCES A DURÉE DE POLARISATION VARIABLE

Dans tous les cas la densité de courant polarisant a été de 165 microampères par centimètre carré.

Durée de polarisation : 10 heures.

U = — 0,590 v.	R = 850 ohms/cm ² .
E = — 0,450 v.	C = 16,5 microfarads/cm ² .

Durée de polarisation : 20 heures.

U = — 0,700 v.	R = 1.270 ohms/cm ² .
E = — 0,490 v.	C = 11 microfarads/cm ² .

Durée de polarisation : 30 heures.

U = — 0,720 v.	R = 1.400 ohms/cm ² .
E = — 0,490 v.	C = 10,1 microfarads/cm ² .

Durée de polarisation : 45 heures.

U = — 0,740 v.	R = 1.520 ohms/cm ² .
E = — 0,490 v.	C = 10 microfarads/cm ² .

Durée de polarisation : 60 heures.

U = — 0,750 v.	R = 1.580 ohms/cm ² .
E = — 0,490 v.	C = 8,9 microfarads/cm ² .

REMARQUES CONCERNANT LES VALEURS DE E ET DE U

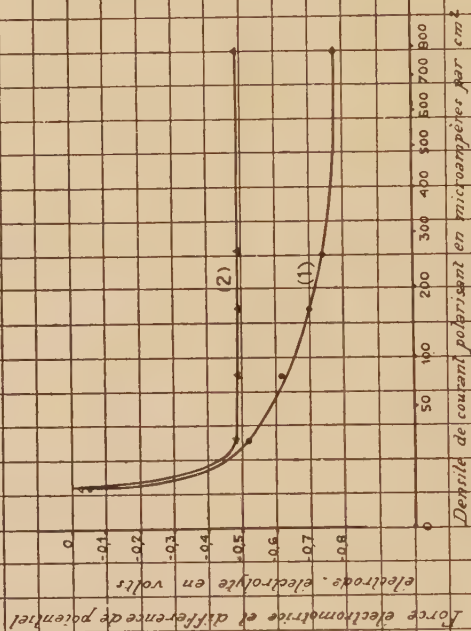
Le graphique (14) se rapporte aux expériences à densité de courant variable. La courbe 1 donne la différence de potentiel U, et la courbe 2 la force électromotrice E, en fonction de la densité de courant polarisant.

La force électromotrice diminue lorsque la densité de courant augmente et se stabilise à — 0,490 volt lorsque la densité de courant atteint 80 microampères par centimètre carré.

Nous pensons que, pour de faibles densités de courant, la réaction électrochimique accomplie à l'électrode comporte principalement la formation de composés hydrogénés de platine.

Pour 27 microampères par centimètre carré et avec une force électromotrice de — 0,480 volt, la réaction cathodique comporte déjà la formation de gaz hydrogène. Pour cette densité de courant on observe en

Graph 14



effet l'apparition de quelques bulles d'hydrogène à l'électrode.

A partir de 80 microampères par centimètre carré, il est probable que la formation de composés de platine devient négligeable par rapport à la production d'hydrogène. La force électromotrice — 0,490 volt peut être considérée comme caractéristique de la réaction $2\overset{+}{\text{H}} + 2\Theta = \text{H}^2$.

Le graphique (15) se rapporte aux expériences à durée de polarisation variable. La courbe 1, donne la différence de potentiel U, et la courbe 2, la force électromotrice E, en fonction de la durée de la polarisation.

La force électromotrice diminue lorsque la durée de polarisation augmente et se stabilise à — 0,490 v. après la vingtième heure de polarisation.

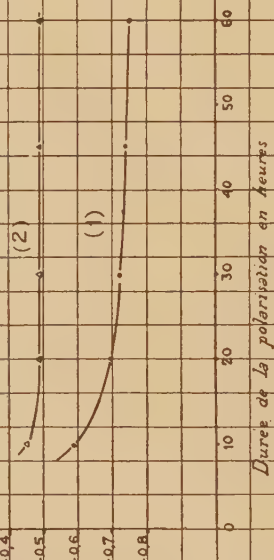
Nous pensons qu'au début de la polarisation, la réaction électrochimique comporte principalement la formation de composés hydrogénés de platine.

Vers la dixième heure et avec une force électromotrice de — 0,450 v., la réaction cathodique comporte déjà la formation de gaz hydrogène. Après cette durée de polarisation on observe en effet l'apparition de quelques bulles d'hydrogène à l'électrode.

Après la vingtième heure, il est probable que la formation de composés de platine devient négligeable devant la quantité d'hydrogène libéré. La réaction se réduit à $2\overset{+}{\text{H}} + 2\Theta = \text{H}^2$ et la force électromotrice se stabilise à la valeur de — 0,490 v. caractéristique de cette réaction.

Graph 15

Force électromotrice et différence de potentiel électrode électrolyte en volts



Un grand nombre d'expériences ont été faites dans le but de déterminer les conditions électriques dans lesquelles apparaissait l'électrolyse manifeste (Leblanc 1891 [24], Sokolow 1897 [38], Müller 1900 [25], Coehn et Dannenberg 1901 [12], Rothé 1904 [34], Westhaver 1905 [43], Harkins 1910 [19], Thiel et Brüning 1913 [41], Glasstone 1924 [18]).

Les résultats ont été divers. Cet insuccès est certainement dû en grande partie à ce que les conditions chimiques dans lesquelles se produit le premier dégagement d'hydrogène ne sont pas parfaitement déterminées : le premier dégagement d'hydrogène et la production de composés hydrogénés de platine ont lieu simultanément, et la proportion de ces composés dans l'ensemble de la réaction varie avec les conditions de polarisation (durée et densité de courant polarisant) ainsi qu'avec les conditions accessoires d'expérience.

Les seules conditions dans lesquelles le phénomène électrochimique est bien défini, sont celles pour lesquelles la réaction $2\overset{+}{\text{H}} + 2\theta = \text{H}^2$ est sensiblement pure. L'électrolyse manifeste obtenue avec des densités de courant assez élevées et après des durées de polarisation suffisantes, pouvait seule convenir à la recherche d'une valeur électrique caractéristique.

Malgré ces conditions favorables, les expérimentateurs qui ont opéré avec des régimes d'électrolyse franchement manifeste n'ont pas réussi à faire correspondre à un phénomène électrochimique bien défini, une différence de potentiel bien déterminée. Les

différences de potentiel mesurées ont été très variables avec les conditions d'expérience et de nombreuses études ont eu pour but de rechercher les lois de ces fluctuations. Les différents résultats sont rassemblés sous le nom de *surtensions*.

Pour toute documentation sur les travaux se rapportant aux surtensions nous renvoyons à un exposé de Francis Meunier, publié dans le *Journal de Chimie-Physique* du 25 décembre 1925, et dans lequel l'état actuel de la question, présenté d'une façon complète, est accompagné d'une importante bibliographie.

De tous les travaux sur les surtensions ne se dégage aucune loi, de l'ensemble des résultats numériques aucune valeur ne peut être retenue.

La raison de cet échec provient de ce que les différences de potentiel, déterminées par la méthode directe (mesure de U , pendant le passage du courant) ou par les méthodes du commutateur, telles qu'elles sont pratiquées actuellement (mesures de U , après la rupture du courant et sans compensation), ne peuvent être confondues avec la force électromotrice réversible d'électrolyse E , valeur véritablement caractéristique du phénomène électrochimique accompli à l'électrode :

Les différences de potentiel mesurées pendant le passage du courant donnent $\bar{U} = E - RI$.

Les différences de potentiel mesurées après la rupture du courant et sans compensation ont des valeurs quelconques — voisines de U , dans les méthodes utilisant un commutateur à rotation rapide — voisines de

E, ou très différentes de E, dans les méthodes utilisant un commutateur à faible vitesse et suivant que la polarisation chimique est très ou peu marquée.

D'une façon générale, la force électromotrice réversible d'électrolyse ne peut être obtenue que par la mesure de la différence de potentiel à l'instant de la rupture du courant, dans le cas où la compensation de l'effet électrostatique a été parfaite.

De l'ensemble de nos essais il résulte que, la force électromotrice caractéristique du dégagement de l'hydrogène sur une électrode de platine complètement saturée d'hydrogène et pour une solution 2 n. H_2SO_4 , est de — 0,490 volt, quels que soient le régime de polarisation et les conditions accessoires d'expérience.

REMARQUES CONCERNANT LES VALEURS DE R ET DE C

Au cours de nos différents essais, nous avons obtenu, pour la résistance de passage, des valeurs comprises entre 1.700 et 360 ohms par cm^2 (1). Dans les conditions d'expérience où nous nous sommes placé, la résistance de passage augmente avec la durée de polarisation et diminue lorsque la densité du courant polarisant dépasse 165 microampères par cm^2 .

D'importantes fluctuations de la résistance de passage se produisent aussi sous l'influence de l'agitation de l'électrolyte, ou par suite d'un simple choc sur les parois de la cuve.

(1) Des mesures effectuées à l'anode nous permettent de supposer que la résistance de passage anodique doit être relativement faible. Avec les mêmes conditions de polarisation que celles employées dans les expériences à la cathode, on trouve des résistances de passage anodiques toujours inférieures à 300 ohms par cm^2 .

La résistance de passage constitue l'élément le plus instable de toutes les expériences. Nous ne pensons pas qu'elle puisse se rattacher à un phénomène simple dont le siège serait la surface de contact électro-électrolyte. Cette valeur doit dépendre étroitement de l'état matériel du contact : L'altération de l'électrode par les composés hydrogénés de platine et l'encombrement produit par les bulles à la surface électrode-électrolyte, déterminent une surface de travail s , mal définie et très différente de la surface préalablement polie. La surface s , étant variable avec les conditions d'expérience, R ne peut avoir un sens électrochimique précis.

Pour les capacités électrostatiques de contact, nous avons trouvé, dans l'ensemble de nos expériences, des valeurs comprises entre 8 et 40 microfarads par cm^2 (2).

La capacité électrostatique diminue lorsque la durée de polarisation augmente ; elle augmente lorsque la densité de courant polarisant dépasse 165 microampères par cm^2 . Le choc ou l'agitation provoquent un accroissement considérable de la capacité électrostatique de contact.

Comme la résistance de passage, la capacité électrostatique de contact est un élément très variable avec

(2) Des mesures effectuées à l'anode nous ont montré que la capacité électrostatique de contact était beaucoup plus élevée à l'anode qu'à la cathode.

Avec les mêmes conditions de polarisation que celles employées dans les expériences à la cathode, on trouve des capacités électrostatiques cathodiques comprises entre 1.000 et 3.000 microfarads par cm^2 .

les conditions d'expérience. Nous pensons que sa valeur est liée, dans une grande mesure, à la surface réelle de travail s .

Il est à remarquer que la surface de travail s , a un effet inverse sur la résistance de passage R et sur la capacité électrostatique de contact C .

En effectuant le produit (RC) on trouve :

— Expériences à densité de courant variable :

Pour $i = 27$ microampères/cm². $(RC) = 0,0146$ sec.

— $i = 80$ — — — — 0,0146 —

— $i = 165$ — — — — 0,0140 —

— $i = 260$ — — — — 0,0145 —

— $i = 800$ — — — — 0,0131 —

— Expériences à durée de polarisation variable :

Après 10 heures, $(RC) = 0,0140$ sec.

— 20 — — — — 0,0141 —

— 30 — — — — 0,0142 —

— 45 — — — — 0,0152 —

— 60 — — — — 0,0140 —

Le produit RC est sensiblement constant et voisin de 0,014 seconde.

Nous pensons que ce nombre, indépendant de la surface réelle de travail de l'électrode, est étroitement lié au mécanisme de certains phénomènes accompagnant la réaction $2\overset{+}{H} + 2\Theta = H_2$.

EXPRESSION MATHÉMATIQUE DE LA DÉPOLARISATION ÉLECTROSTATIQUE

Dans le cas particulier où la polarisation chimique est très marquée, on peut admettre que le contact

reste matériellement identique à lui-même pendant les premiers instants de la dépolarisation et que les valeurs E, R et C, restent constantes pendant toute la dépolarisation électrostatique. Dans ces conditions il y a dépolarisation électrostatique pure et l'expression mathématique de la variation de la différence de potentiel après la rupture du courant peut se mettre sous une forme simple :

Comme le montre le schéma constitutif du contact (voir figure 13), la capacité C, chargée pendant le passage du courant sous la différence de potentiel U, se trouve, après rupture du courant, en position de décharge sur une portion de circuit constituée par E et par R en série.

t, étant le temps en secondes après la rupture du courant, la loi de variation de la différence de potentiel pendant la dépolarisation est donnée par :

$$U = E - RI \cdot e^{\frac{-t}{RC}} \quad (3)$$

Remarque 1. — De la relation (3) on tire :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{I}{C} e^{\frac{-t}{RC}}$$

et pour $t = 0$:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{I}{C}$$

d'où :

$$C = \frac{I}{dU/dt}$$

C est la capacité électrostatique de contact par cm^2 .

I est la densité de courant polarisant.

U est la différence de potentiel électrode-électrolyte.

D'autre part, l'expression relative à la dépolarisation spontanée, donnée par Blondlot dans un cas tout à fait général (voir page 41) peut s'écrire :

$$C = \frac{I}{de/dt}$$

Dans l'expression de Blondlot :

C est la capacité initiale.

I est l'intensité du courant polarisant.

e est la différence de potentiel électrode-électrolyte.

On peut conclure que la notion envisagée par Blondlot sous le nom de « capacité initiale » correspond à notre « capacité électrostatique » dans le cas de la dépolarisation électrostatique pure.

Remarque 2. — En appelant u la différence (U — E) à un temps quelconque après la rupture du courant, on a :

$$(U - E) = u = -RI \cdot e^{-\frac{t}{RC}}$$

La dépolarisation électrostatique se fait suivant une loi exponentielle négative. En conséquence, si l'on cherche sur la courbe de dépolarisation les temps t_0 , t_1 , t_2 , tel que les valeurs correspondantes u_0 , u_1 , u_2 , répondent à la condition :

$$\frac{u_0}{u_1} = \frac{u_1}{u_2} = e.$$

On doit avoir :

$$t_1 - t_0 = t_2 - t_1 = \text{etc...} = (RC)$$

Le graphique (16) représente la courbe de dépolarisation N° 10, de notre série d'essais à durée de polarisation variable.

Sur cette courbe nous trouvons :

$$\begin{array}{ll} u_0 = 0,252. & \dots\dots\dots t_0 = 0 \\ u_1 = 0,252/e = 0,093. & \dots\dots\dots t_1 = 0,015 \text{ sec.} \\ u_2 = 0,093/e = 0,034. & \dots\dots\dots t_2 = 0,032 \text{ sec.} \end{array}$$

d'où :

$$(RC) = t_1 - t_0 = 0,015 \text{ sec.}$$

$$(RC) = t_2 - t_1 = 0,017 \text{ sec.}$$

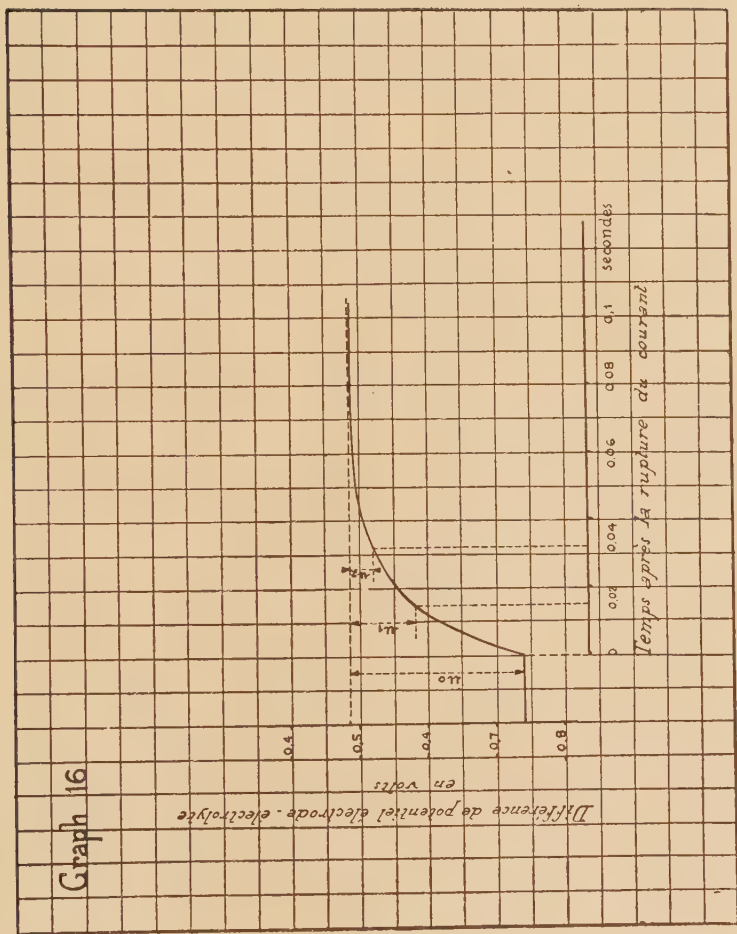
Dans tous les cas de dépolarisation où nous avons pu appliquer ce mode de calcul nous avons trouvé, pour (RC) des valeurs comprises entre 0,014 et 0,018 seconde.

Etant donné le degré de précision de nos relevés oscillographiques, nous pensons que ces résultats confirment d'une façon satisfaisante ceux que nous avons obtenus précédemment en déterminant (RC) par le produit des valeurs R et C.

Le produit (RC) tiré directement de la courbe de dépolarisation apparaît comme une constante spécifique de la dépolarisation électrostatique.

A quel phénomène physio-chimique peut-on rapporter la dépolarisation électrostatique ?

Si la dépolarisation électrostatique est un phénomène de contact limité à une couche monomoléculaire superficielle, on peut en chercher l'origine dans le mécanisme de la réaction $2\text{H} + 2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2$: A la rupture du courant l'édification moléculaire peut être inachevée et des électrons incomplètement fixés peuvent prendre leur place définitive dans les molécules.



Il en résulterait une variation de la différence de potentiel suivant la loi exponentielle observée.

Dans ce cas, il est probable que la valeur (RC) serait variable avec la nature électrochimique de la réaction et deviendrait une valeur caractéristique de l'électrolyse au même titre que la force électromotrice réversible.

Si, au contraire, la dépolarisation électrostatique est un effet s'étendant à une couche électrolyte de faible épaisseur voisine de l'électrode, c'est dans le mécanisme du transport électrolytique qu'il faudrait en chercher la cause.

Dans ce cas, la valeur (RC), variable avec la nature de l'électrolyte, pourrait être indépendante de la réaction électrochimique accomplie à l'électrode.

Nous avons entrepris de déterminer la valeur (RC) pour différents électrolytes dans les cas des électrolyses anodiques et cathodiques.

Nous pensons que cette étude permettra de connaître les propriétés caractéristiques du produit (RC) et de préciser le sens physico-chimique qu'il faut lui attribuer.

Conclusions

Nous avons appelé *courbe de dépolarisation spontanée* la courbe représentative de la différence de potentiel électrode-électrolyte en fonction du temps écoulé après la rupture du courant.

Les expériences ayant porté sur une cathode de platine poli plongeant dans une solution $2\text{ n. H}_2\text{SO}_4$, les faits suivants ont été établis :

I. MESURES EFFECTUÉES A DES TEMPS ÉLOIGNÉS DE LA RUPTURE DU COURANT (quelques secondes à plusieurs jours) :

a) D'une façon générale, les courbes de dépolarisation spontanée ne possèdent pas une forme régulière indiquant une modification continue de l'électrode ; elles présentent des paliers suivis de variations rapides de la différence de potentiel électrode-électrolyte.

b) L'allure des courbes de dépolarisation spontanée est déterminée par l'évolution chimique de l'électrode. Les paliers indiquent la persistance de composés hydrogénés de platine et les variations rapides, leur dissociation.

c) Les courbes de dépolarisation spontanée permettent de déceler l'existence de deux composés hydrogénés de platine distincts, se produisant dans des conditions déterminées de polarisation et se dissociant au cours de la dépolarisation.

II. MESURES EFFECTUÉES A DES TEMPS RAPPROCHÉS DE LA RUPTURE DU COURANT (quelques millièmes à quelques centièmes de seconde) :

a) La courbe de dépolarisation spontanée a pour origine la différence de potentiel avant la rupture du courant.

Contrairement à ce que supposent les partisans des « méthodes du commutateur », *la rupture du courant ne provoque pas de variation instantanée de la différence de potentiel imputable à la résistance de passage.*

b) Les phénomènes observés au début de la dépolarisation n'ont pas le caractère purement chimique qui leur a été attribué jusqu'ici.

Il existe une *dépolarisation électrostatique* superposée à la dépolarisation chimique. *L'allure de la portion initiale des courbes de dépolarisation spontanée est principalement déterminée par la dépolarisation électrostatique.*

c) Après élimination de la dépolarisation électrostatique par un système de compensation approprié, la dépolarisation spontanée prend un aspect différent de celui observé sans compensation, et c'est alors qu'il

est possible de constater à la rupture du courant, la variation instantanée de différence potentiel imputable à la résistance de passage.

d) La dépolarisation spontanée compensée n'étant plus déterminée que par l'évolution purement chimique de l'électrode, la valeur E de la différence de potentiel à l'origine de la dépolarisation compensée donne la véritable valeur de la force électromotrice réversible d'électrolyse.

C'est ainsi que dans le cas où le phénomène électrochimique correspond à la réaction bien définie $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$, nous avons trouvé pour cette force électromotrice la valeur $-0,490$ volt, quelles que soient la densité de courant polarisant et la durée de la polarisation.

e) La différence ($E - U$) entre la force électromotrice réversible d'électrolyse E et la différence de potentiel U avant la rupture du courant, représente la chute de potentiel provoquée par la résistance de passage R . Cette différence peut atteindre $0,200$ volt.

Le quotient de la différence ($E - U$) par l'intensité du courant polarisant donne la résistance de passage.

Les valeurs de la résistance de passage sont très variables avec les conditions d'expérience.

f) La quantité d'électricité utilisée pour la compensation permet de calculer la capacité électrostatique C du contact électrode-électrolyte.

La capacité électrostatique a des valeurs très variables avec les conditions d'expérience.

g) Dans le cas de la dépolarisation électrostatique pure, la capacité électrostatique de contact correspond à la capacité initiale définie par Blondlot.

h) L'étude de la dépolarisation électrostatique pure montre que la variation de la différence de potentiel consécutive à la rupture du courant est donnée par une loi exponentielle négative dont la constante de temps est égale au produit (RC) de la résistance de passage par la capacité électrostatique de contact.

i) Dans toutes les conditions d'expérience où le phénomène électrochimique correspond à la réaction $2 \overset{+}{\text{H}} + 2 \Theta = \text{H}_2$, le produit (RC) conserve une valeur voisine de 0,014 seconde.

La détermination de la constante (RC) pour différents électrolytes dans les cas des électrolyses anodiques et cathodiques, permettra de préciser le sens physico-chimique qu'il faut attribuer à cette valeur et de reconnaître l'importance qu'elle peut avoir dans l'analyse des phénomènes d'électrolyse.

Bibliographie

1. BARTOLI. — *Il nuovo cimento*, année 1877, tome I, page 133.
2. BERTHELOT. — *Journal de Physique*, année 1882, page 341.
3. — *Annales de Chimie et de Physique*, année 1883, 5^e série, tome XX, page 519.
4. BLONDLOT. — *Recherches expérimentales sur la capacité de polarisation voltaïque*. Thèse de Doctorat, année 1881, page 11.
5. — *Id.*, page 35.
6. — *Id.*, page 38.
7. — *Id.*, page 41.
8. BOUTY. — *Journal de Physique*, année 1882, page 353.
9. — *Annales de Chimie et de Physique*, année 1894, 7^e série, tome III, page 147.
10. — *Id.*, page 170.
11. CRABTREE. — *Journal de Chimie-Physique*, année 1914, tome XII, page 493.
12. COEHN et DANNENBERG. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, année 1901, tome XXXVIII, page 618.
13. DUNILL. — *Journal of Chemical Society*, année 1921, tome CXIX, page 1081.
14. FLEMING. — *Philosophical magazine*, année 1876, tome I, page 146.
15. — *Id.*, page 147.

16. GAUGAIN. — *Comptes rendus de l'Académie de Sciences*, année 1855, page 1166.
17. GLASSTONE. — *Journal of Chemical Society*, année 1924, tome CXXV, page 250.
18. — *Id.*, page 2414.
19. HARKINS. — *Journal American Society*, année 1910, tome XXXII, page 518.
20. HELMHOLZ. — *Philosophical Magazine*, année 1874, XDVII, page 148.
21. — *Id.*, page 150.
22. — *Id.*, page 152.
23. LE BLANC. — *Zeitschrift für Elektrochemie*, année 1890, tome V, page 469.
24. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, année 1891, tome VIII, page 299.
25. MÜLLER. — *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, année 1900, tome XXVI, p. 1.
26. NERNST. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, année 1889, tome IV, page 129.
27. NEWBERY. — *Transactions of the Faraday Society*, année 1919, tome XV, page 126.
28. — *Journal of Chemical Society*, année 1924, tome CXXV, page 511.
29. — *Proceedings of the Royal Society*, année 1925, série A, tome CVII, page 486.
30. — *Id.*, année 1926, série A, tome CXI, page 182.
31. — *Id.*, année 1926, série A, tome CXIV, p. 103.
32. RAOULT. — *Mesure des forces électromotrices*. Thèse de Doctorat, année 1863, page 22.
33. ROOT et HELMHOLTZ. — *Philosophical Magazine*, année 1876, tome II, page 153.
34. ROTHE. — *Contribution à l'étude de la polarisation*. Thèse de Doctorat, année 1904, page 120.
35. — *Id.*, page 142.
36. — *Id.*, page 156.
37. SAND et WEEKS. — *Journal of Chemical Society*, année 1923, tome CXXIII, page 2896.

- 38. SOKOLOW. — *Journal de Physique-Chimie*, année 1897, page 196.
- 39. — *Id.*, page 194.
- 40. SPITALSKY. — *Zeitschrift für Elektrochemie*, année 1924, tome XXX, page 491.
- 41. THIEL et BRÜNING. — *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, année 1913, tome DXXXIII, page 329.
- 42. WEBER. — *Journal de Physique*, année 1879, page 329.
- 43. WESTHAVER. — *Zeitschrift für physikalische-Chemie*, année 1905, tome DI, page 65.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

LES PROPRIÉTÉS ANORMALES DES DIÉLECTRIQUES

Lu et accepté :

LES MEMBRES DU JURY,

THOVERT.
DEJARDIN.
BOUTARIC.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ
DES SCIENCES DE LYON,
MEMBRE DE L'INSTITUT,
V. GRIGNARD.

Vu et permis d'imprimer

LYON, le 22 Avril 1931.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
JOSEPH GHEUSI.



IMP. BOSC FRÈRES & RIOU

42, QUAI GAILLETON)

6 0 0 0 0 LYON 0 0 0 1 5



